

Tesis de Posgrado

Análisis de la superposición Tiempo-Temperatura : Determinación e interconversión de espectros de relajación y retardo

Hermida, Elida Beatriz

1991

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Hermida, Elida Beatriz. (1991). Análisis de la superposición Tiempo-Temperatura : Determinación e interconversión de espectros de relajación y retardo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2409_Hermida.pdf

Cita tipo Chicago:

Hermida, Elida Beatriz. "Análisis de la superposición Tiempo-Temperatura : Determinación e interconversión de espectros de relajación y retardo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1991.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2409_Hermida.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

ANÁLISIS DE LA SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA.
DETERMINACIÓN E INTERCONVERSIÓN DE
ESPECTROS DE RELAJACIÓN Y RETARDO.

Autora

ÉLIDA BEATRIZ HERMIDA

Director de Tesis

DR. FRANCISCO POVOLO

Lugar de trabajo

DEPARTAMENTO DE MATERIALES
GERENCIA DE DESARROLLO
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
CENTRO ATÓMICO CONSTITUYENTES

- 1991 -

Tesis.
2409
g.l.

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas.

A mis padres

Resumen

El principio de superposición tiempo-temperatura (PSTT) y la determinación e interconversión de los espectros de relajación y retardo son conceptos fundamentales en el estudio del comportamiento mecánico de los polímeros amorfos.

En este trabajo se analiza, en primer lugar, la superposición tiempo-temperatura a partir de las propiedades matemáticas que debe satisfacer una familia de curvas relacionadas por una traslación. Considerando experiencias mecánicas típicas de la literatura de polímeros se establece, por un lado, que las condiciones de traslación no se verifican, señalando una inconsistencia en el PSTT. Por otro lado, si bien el empalme gráfico de las curvas medidas a las diferentes temperaturas no satisface una superposición rigurosa, las curvas individuales pueden ajustarse para formar una "seudo-curva maestra". Esta curva maestra, totalmente artificiosa, se reproduce mediante el procedimiento de un único tiempo de relajación, basado en el modelo fenomenológico del sólido anelástico elemental (SAE) con un tiempo característico variable. Este procedimiento permite establecer que, en general, para empalmar una curva medida a una dada temperatura con otra curva elegida como referencia, no puede definirse un único paso de traslación sino que se debe considerar un "paso de traslación promedio" tal como se hace al superponer las curvas gráficamente.

La interpretación física del comportamiento viscoelástico se dificulta no sólo por la discrepancia que surge al superponer curvas que no satisfacen las condiciones de traslación sino además, por la información incompleta que proporciona la representación doble-log empleada normalmente. En efecto, en este trabajo se detalla no sólo la distorsión de los gráficos doble-logarítmicos de las diferentes propiedades mecánicas sino también las alteraciones en los espectros determinados a partir de estos gráficos. Luego, como representación alternativa se propone trabajar con las funciones viscoelásticas normalizadas. Estas funciones enfatizan las diferencias en el empalme de las curvas medidas a diferentes temperaturas así como la dependencia con la temperatura de los módulos límites, puntualizando otra inconsistencia del PSTT.

También, se estudia la interrelación de las funciones de distribución normalizadas demostrando que en las fórmulas de interconversión se puede separar la dependencia de los parámetros estadísticos de aquella asociada a la respuesta mecánica macroscópica (determinada por la intensidad de relajación Δ). En particular se consideran las conversiones de los espectros rectangular, trapezoidal y lognormal que, para los valores de Δ típicos de una curva maestra resultan prácticamente iguales a una delta de Dirac, independientemente de la forma del espectro a convertir. Esta aparente ambigüedad en la conversión

de los espectros desaparece si se calculan los espectros e intensidades de relajación de las curvas individuales. Efectivamente, este resultado se ejemplifica determinando los valores límites y las funciones de distribución asociadas a algunas curvas individuales de ensayos dinámicos en poli-isobutileno, que se consignan en la literatura.

Finalmente, se llega a la conclusión de que el comportamiento viscoelástico de los polímeros se debe determinar a partir de las curvas individuales sin considerar extrapolaciones que, finalmente, conducen a modelos que no representan a la estructura molecular.

PRINCIPALES SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS UTILIZADAS

C_1, C_2 : Parámetros de la ecuación WLF

D : Adaptabilidad tensil

E : Módulo de Young

f : Frecuencia

G : Módulo de corte

$G^* = G' + iG''$: Módulo dinámico de corte

G_g : Módulo instantáneo

G_e : Módulo de equilibrio

H : Espectro de tiempos de relajación

\mathcal{H} : Entalpía de activación

k : Constante de Boltzmann

\Im : Parte imaginaria de un número complejo

J : Adaptabilidad de corte

$J^* = J' - iJ''$: Adaptabilidad dinámica de corte

J_g : Adaptabilidad instantánea

J_e : Adaptabilidad de equilibrio (sólido viscoelástico)

L : Espectro de tiempos de retardo

PIB: Poli-isobutileno

PSTT: Principio de superposición tiempo-temperatura

\Re : Parte real de un número complejo

SAE: Sólido anelástico elemental

T : Temperatura

t : Tiempo

α : Pendiente de un espectro trapezoidal
 β : Semiancho de una función de distribución lognormal
 γ : Semiancho de las distribuciones acotadas
 δG : Intensidad de relajación del módulo de corte
 δJ : Intensidad de relajación de la adaptabilidad de corte
 Δ : Intensidad de relajación relativa
 ϵ : Deformación
 η : Viscosidad
 η_o : Viscosidad de flujo estacionario
 Φ Espectro de relajación normalizado
 ϕ : Desfasaje entre la tensión y la deformación en un ensayo dinámico
 φ : Función normalizada de relajación
 $\omega = 2\pi f$: Frecuencia angular
 Ψ : Espectro de retardo normalizado
 ψ : Función normalizada de termofluencia
 σ : Tensión
 τ : Tiempo característico
 τ_o : Factor pre-exponencial de la ecuación VFTH
 ϑ : Función de Heaviside

Índice

I	Introducción	1
I.1	Conceptos de viscoelasticidad	2
I.1.1	Comportamiento mecánico de los materiales	2
I.1.2	Propiedades mecánicas	3
I.1.3	Modelos fenomenológicos	8
I.2	Funciones de distribución de tiempos de relajación y retardo	12
I.2.1	Definición e interconversión de espectros	12
I.2.2	Determinación de las funciones de distribución	14
I.2.3	Funciones de distribución típicas	18
I.3	Superposición tiempo-temperatura	21
I.3.1	Equivalencia entre el tiempo y la temperatura	21
I.3.2	Variables reducidas	23
I.3.3	La relación WLF	24
II	Antecedentes del estudio de las propiedades mecánicas	31
II.1	Trabajos previos sobre la superposición tiempo-temperatura	31
II.2	Trabajos previos sobre la determinación e interconversión de espectros	42
III	Resultados	53
III.1	La superposición tiempo-temperatura	53
III.1.1	La validez del principio de superposición	53
III.1.2	Descripción de la seudo-curva maestra	57
III.2	La determinación de espectros	64
III.2.1	Comparación de los espectros obtenidos por diferentes métodos	64

III.2.2 Funciones viscoelásticas normalizadas	72
III.3 Interconversión de las funciones de distribución normalizadas	80
III.3.1 Único tiempo de relajación	82
III.3.2 Función de distribución rectangular	83
III.3.3 Función de distribución trapezoidal	85
III.3.4 Función de distribución lognormal	89
IV Discusión	95
V Conclusiones	109
A El modelo de cuatro parámetros y el sólido anelástico elemental	A-1
B Interconversión de espectros	B-1
C Determinación de las funciones de distribución	C-1
C.1 Método analítico	C-1
C.2 Métodos aproximados	C-2
C.3 Método indirecto	C-4
D Relaciones de recurrencia de las funciones viscoelásticas asociadas a un espectro lognormal	D-1
E La ecuación WLF y la teoría del volumen libre	E-1
F Propiedades de las funciones con traslación horizontal	F-1
G Análisis matemático de una singularidad en la interconversión de espectros	G-1

Capítulo I

Introducción

El estudio de los materiales poliméricos comenzó alrededor de 1920 cuando se desarrolló la “hipótesis macromolecular” [1,2] para dar una primera interpretación de la estructura de estos materiales cuyas propiedades físico-químicas se diferenciaban sustancialmente de las de los materiales tradicionales (metales y aleaciones, vidrio, madera, etc.). Sin embargo, fue a partir de la Segunda Guerra Mundial cuando comenzó el vertiginoso desarrollo de los polímeros, que hoy se manifiesta en áreas tecnológicas muy diversas a través de productos como neumáticos, pinturas, botellas, dispositivos de aislación térmica y eléctrica, envases para alimentos, cañerías, telas, etc.

La selección de los polímeros para cada aplicación depende de propiedades ópticas, eléctricas y químicas, entre otras. En efecto, la transparencia y el color, por ejemplo, son importantes en el diseño de artefactos de iluminación, la resistividad y la constante dieléctrica determinan si un polímero puede actuar como aislante, y la permeabilidad a los gases y la toxicidad son esenciales para el diseño de envases. Como complemento de cualquiera de estas características también deben considerarse propiedades mecánicas como el módulo de elasticidad, la tensión y la deformación a rotura, la respuesta a ensayos de impacto, dureza y fatiga, entre otras. Estas propiedades, que describen el comportamiento mecánico del material, constituyen una representación macroscópica de la estructura molecular de cada polímero. Por lo tanto, una adecuada interpretación de la respuesta mecánica del sistema proporciona una descripción de los micromecanismos que actúan en la evolución mecánica del mismo. A su vez, conociendo la influencia de las diferentes configuraciones estructurales se pueden modificar las características mecánicas conforme a los requerimientos tecnológicos.

Ahora bien, para analizar las propiedades mecánicas de los polímeros son necesarios ciertos conocimientos básicos sobre viscoelasticidad, los cuales serán introducidos en la primera sección de este capítulo. Además, la relación entre el comportamiento mecánico y los micromecanismos que evolucionan en el material puede expresarse en términos de

una función de distribución, cuya definición y principales características se describen en la segunda sección. Finalmente, la tercera sección se refiere a un concepto ampliamente utilizado en la literatura de polímeros: la superposición tiempo-temperatura.

I.1 Conceptos de viscoelasticidad

En esta sección se describirán, en primer lugar, los distintos comportamientos mecánicos observados en los materiales. Luego, se detallarán las propiedades que caracterizan tanto a los ensayos cuasiestáticos como a los dinámicos [3]–[7].

I.1.1 Comportamiento mecánico de los materiales

La descripción mecánica de un dado material se establece a partir de ciertas características de su respuesta frente a diversas sollicitaciones mecánicas. Para ilustrar estas características se considera como ejemplo un material elástico ideal en el cual la relación entre la tensión σ y la deformación ϵ viene dada por

$$\sigma = E \epsilon \quad (\text{I.1})$$

o bien

$$\epsilon = D \sigma \quad (\text{I.2})$$

siendo $E = 1/D$. La constante E es el *módulo de elasticidad* o simplemente *módulo*, y D es la *adaptabilidad*¹. Cabe señalar que estas expresiones valen sólo para un modo de deformación simple tal como una tensión uniaxial ya que, en caso contrario, la ec. I.1 se convierte en un sistema de ecuaciones lineales que relaciona cada componente del tensor de tensiones con todas las componentes del tensor de deformaciones, ambos de segundo orden. La ec. I.1 es suficiente, sin embargo, para analizar las características de un material elástico ideal. En efecto, esta ecuación establece:

- que hay una relación biunívoca entre tensión y deformación o, de manera equivalente, que al quitar la tensión aplicada, la recuperación es completa e instantánea.
- que ante una tensión aplicada, la deformación aparece instantáneamente.
- que la respuesta es lineal ya que la ecuación tensión-deformación es lineal en σ , ϵ y, eventualmente, en sus derivadas respecto del tiempo.

Es decir que un proceso elástico ideal se caracteriza por ser recuperable, instantáneo y lineal. Ahora bien, según sean válidas o no, estas condiciones pueden describir varios comportamientos mecánicos tal como se indica en la Tabla I.1.1.

¹En inglés: compliance.

COMPORTAMIENTO MECANICO	CARACTERISTICAS		
	recuperable	instantáneo	lineal
ELASTICO IDEAL	x	x	x
ELASTICO NO LINEAL	x	x	—
PLASTICO LINEAL	—	x	x
PLASTICO NO LINEAL	—	x	—
ANELASTICO	x	—	x
VISCOELASTICO LINEAL	—	—	x
VISCOELASTICO NO LINEAL	—	—	—

Tabla I.1: *Diferentes comportamientos mecánicos asociados a las propiedades de la relación tensión-deformación.*

De esta manera, si al remover la tensión aplicada el material adquiere una deformación remanente, se habla de un comportamiento plástico mientras que si no queda deformación alguna, se trata de un proceso elástico. Además, según la relación tensión-deformación, estos procesos pueden ser lineales o no lineales. Asimismo, la respuesta del sistema puede no ser instantánea tal como se indica en los tres últimos comportamientos de la Tabla I.1.1. En estos casos, la variable macroscópica que se considera (tensión, deformación, etc.) refleja la evolución de una o más variables internas del sistema hacia un nuevo estado de equilibrio. Esta evolución del sistema termodinámico, denominada relajación, está asociada a procesos cinéticos que determinan la dependencia temporal de la relación tensión-deformación. En particular, si al cabo de cierto tiempo de haber removido la tensión aplicada el material evoluciona hasta una deformación nula, es decir, vuelve al estado inicial, se dice que el material es *anelástico*. En cambio, si la evolución conduce a un nuevo valor de equilibrio, se trata del comportamiento mecánico *viscoelástico*².

I.1.2 Propiedades mecánicas

Ensayos cuasiestáticos

Un ensayo en el cual se aplica instantáneamente una tensión o una deformación que se mantiene constante en el tiempo se denomina ensayo cuasiestático. Estos ensayos se utilizan para obtener información sobre el comportamiento mecánico de los materiales a lo largo de varios órdenes de magnitud en la escala de tiempo. En particular, si la tensión

²Las respuestas mecánicas descriptas anteriormente son casos particulares del comportamiento viscoelástico.

se fija en un valor σ_0 y se observa la evolución de la deformación en el tiempo, $\varepsilon(t)$, se trata de una experiencia de *termofluencia* ³. Si el material es lineal, el cociente $\varepsilon(t)/\sigma_0$ es independiente de σ_0 y se denomina *adaptabilidad de termofluencia*. Para un ensayo de tensión uniaxial se define la *adaptabilidad tensil*

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (I.3)$$

mientras que si σ_0 es un esfuerzo de corte, entonces se emplea la *adaptabilidad de corte* $J(t)$.

La evolución temporal de la adaptabilidad de un polímero depende de la presencia de enlaces entrecruzados⁴ que formen una red en la estructura molecular. En efecto, si se aplica una tensión de corte σ_0 que se remueve al cabo de un tiempo t_1 , la evolución de un sólido viscoelástico (con enlaces entrecruzados) y la de un líquido viscoelástico (que no forma una red molecular) serán diferentes, tal como se observa en la Fig. I.1. En ambos casos se observa, en primer lugar, una respuesta elástica instantánea que queda garantizada por la adaptabilidad instantánea o no relajada J_g . Luego el valor de J comienza a aumentar alcanzando, en un sólido viscoelástico, un valor de equilibrio J_e ya que hay entrelazamientos moleculares que evitan que el sistema fluya. Si eso no ocurre, ante una tensión constante la velocidad de deformación se aproxima a un valor límite, esto es, a una situación de flujo estacionario, y el sistema fluye según su viscosidad newtoniana η_0 . Luego, la adaptabilidad del sistema suele pensarse como suma de una contribución que alcanza su nivel estacionario $J_e^{(0)}$ más la componente viscosa t/η_0 . De esta forma, al quitar la tensión aplicada, la deformación del sólido viscoelástico se recupera completamente (comportamiento anelástico), mientras que el líquido viscoelástico sólo recupera la porción anelástica representada por $J_e^{(0)}$ pero conserva la deformación adquirida debido a su carácter viscoso. Por lo tanto, en general la adaptabilidad de un material viscoelástico puede expresarse como

$$J(t) = J_g + (J_e^{(0)} - J_g) \psi(t) + \frac{t}{\eta_0} \quad (I.4)$$

donde $J_e^{(0)} = J_e$ y $\eta_0 \rightarrow \infty$ para un sólido viscoelástico con enlaces entrecruzados. La función $\psi(t)$, definida para $t \geq 0$, es la función de adaptabilidad normalizada, monótona creciente y tal que $\psi(0) = 0$ y $\psi(\infty) = 1$. De esta manera, el primer término de la ec. I.4 da la contribución elástica, el segundo, la componente anelástica y el último, la evolución viscosa de la adaptabilidad de un medio viscoelástico lineal.

Otro ensayo cuasiestático que puede realizarse en un material viscoelástico es el de *relajación de tensiones*. Dicho ensayo consiste en imponer instantáneamente una deformación ε_0 y medir la tensión aplicada en función del tiempo, $\sigma(t)$. Si el medio es lineal,

³En inglés: creep.

⁴En inglés: cross-links.

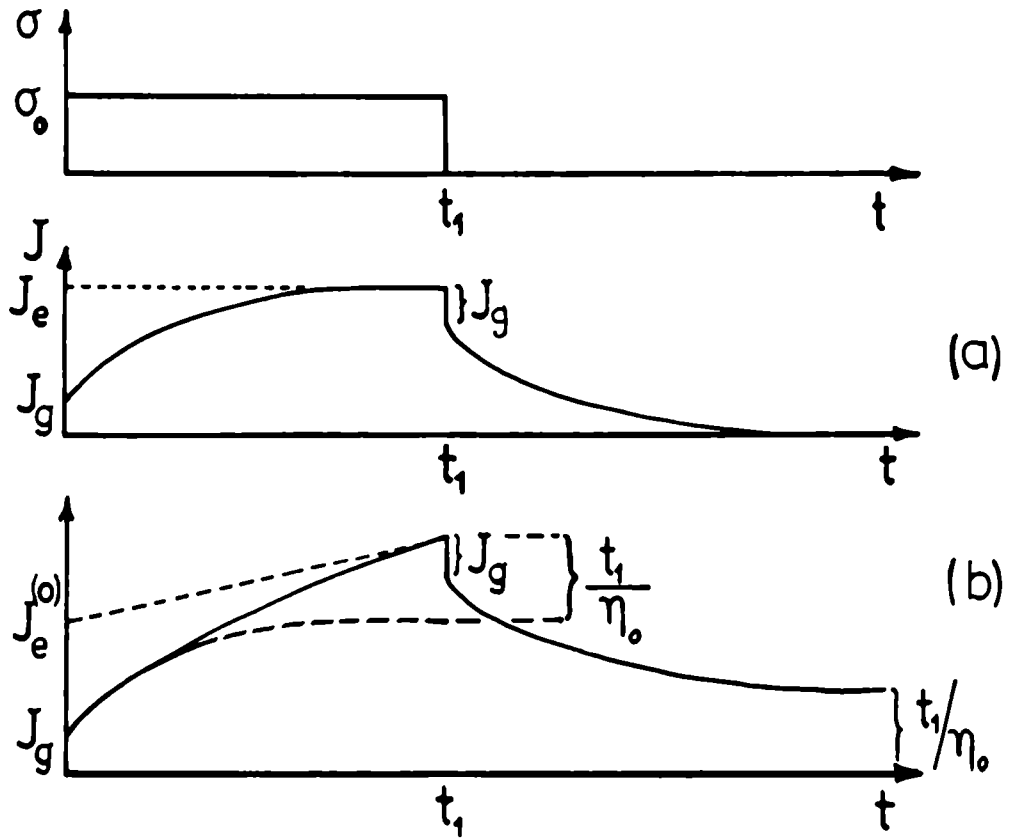


Figura I.1: Esquema de la adaptabilidad cuando se aplica una tensión constante σ_0 desde $t = 0$ hasta t_1 . La curva (a) corresponde a un sólido viscoelástico, es decir, a un polímero con entrecruzamientos; la curva (b) muestra la evolución para un líquido viscoelástico.

el cociente $\sigma(t)/\epsilon_0$ es representativo de la evolución del sistema pues no depende de ϵ_0 . Si se aplica una tensión uniaxial, dicho cociente se define como el *módulo de relajación tensil* $E(t)$ mientras que si la tensión es de corte, se trata del *módulo de relajación de corte* $G(t)$.

La Fig. I.2 muestra esquemáticamente la dependencia temporal del módulo E , considerado como ejemplo. Dicho módulo manifiesta una respuesta elástica instantánea dada por E_g y la evolución posterior hacia un valor de equilibrio $E_e < E_g$. Entonces, el módulo de relajación puede expresarse como

$$E(t) = E_e + (E_g - E_e) \varphi(t) \quad (I.5)$$

donde $\varphi(t)$ es la función normalizada de relajación que vale uno para $t = 0$ y tiende a cero cuando $t \rightarrow \infty$. Análogamente, la relajación del módulo de corte puede describirse por:

$$G(t) = G_e + (G_g - G_e) \varphi(t) \quad (I.6)$$

Si el material es anelástico, esto es, si existe una relación biunívoca de equilibrio tensión-

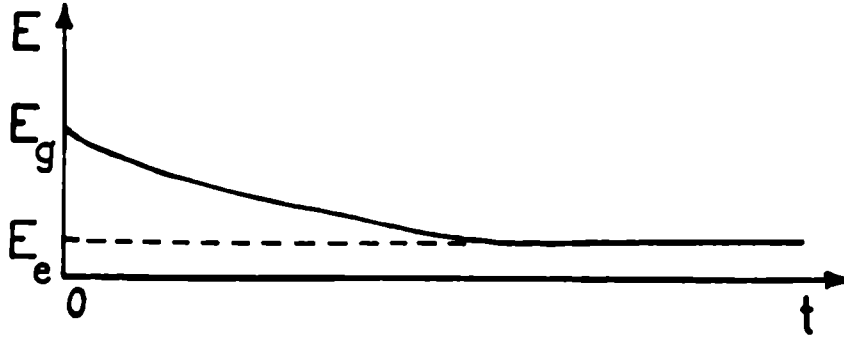


Figura I.2: Esquema de la dependencia del módulo de Young con el tiempo, en un ensayo de relajación de tensiones en un material viscoelástico.

deformación, entonces el módulo de equilibrio es el inverso de la adaptabilidad de equilibrio

$$G_e = \frac{1}{J_e} \quad (I.7)$$

y lo mismo ocurre con los valores instantáneos, es decir,

$$G_g = \frac{1}{J_g} \quad (I.8)$$

Luego, para caracterizar la evolución cuasiestática del material es conveniente introducir la cantidad adimensional Δ denominada *intensidad de relajación relativa*, dada por

$$\Delta = \frac{\delta J}{J_g} = \frac{\delta G}{G_e} \quad (I.9)$$

siendo $\delta J = J_e - J_g$ y $\delta G = G_g - G_e$ las variaciones netas de la adaptabilidad y del módulo del material viscoelástico, respectivamente.

Ensayos dinámicos

Para obtener información sobre el comportamiento del material a tiempos cortos se emplean los ensayos dinámicos. Estos ensayos consisten en aplicar una excitación (tensión o deformación) periódica y medir la respuesta del sistema en función de la frecuencia de la excitación. De esta manera, si se aplica una tensión periódica, que en notación compleja se indica

$$\sigma = \sigma_o e^{i\omega t} \quad (I.10)$$

siendo σ_o la amplitud de la tensión y ω su frecuencia angular⁵, el sistema responderá con una deformación

$$\varepsilon = \varepsilon_o e^{i(\omega t - \phi)} \quad (I.11)$$

⁵ $\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia de vibración.

donde ϵ_0 es la amplitud de deformación y ϕ es la fase que retrasa a la deformación respecto a la tensión, como se ilustra en la Fig. I.3. En particular, si el material es elástico $\phi = 0$, mientras que para un medio viscoso $\phi = \pi/2$.

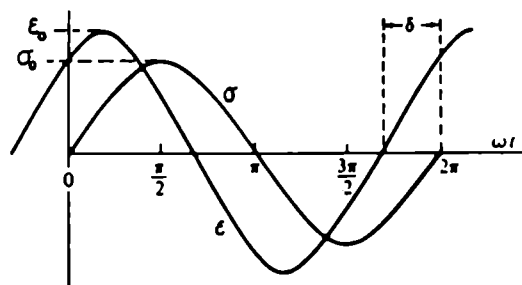


Figura I.3: Comparación de las curvas de tensión σ y deformación ϵ en función del tiempo, para un ensayo dinámico en un material viscoelástico. El desfase ϕ manifiesta el retraso de la deformación con respecto a la tensión aplicada.

Ahora bien, si el medio es lineal, el cociente ϵ/σ se define como la *adaptabilidad dinámica* independiente de σ_0 , según

$$J^*(\omega) = \frac{\epsilon}{\sigma} = |J| e^{-i\phi(\omega)} \quad (\text{I.12})$$

donde $|J| = \epsilon_0/\sigma_0$ es el módulo de J^* . Como en general $\phi \neq 0$, entonces J^* puede desdoblarse en una componente en fase con la tensión y otra en oposición de fase según

$$J^*(\omega) = J' - i J'' \quad (\text{I.13})$$

con

$$J'(\omega) = \Re(J^*) = |J| \cos \phi(\omega) \quad (\text{I.14})$$

y

$$J''(\omega) = \Im(J^*) = |J| \sen \phi(\omega) \quad (\text{I.15})$$

La parte real J' se denomina *adaptabilidad de almacenamiento* (asociada a la energía elástica almacenada en el material) y la parte imaginaria J'' , *adaptabilidad de pérdida* (relacionada con la energía disipada por ciclo debido al carácter viscoso del medio). Además, a partir de las ecs. I.14 y I.15 se puede definir la *tangente de pérdida*

$$\text{tg } \phi = \frac{J''}{J'} \quad (\text{I.16})$$

también denominada *fricción interna*, que es proporcional al cociente entre la energía disipada y la máxima energía almacenada por el sistema, por ciclo.

De manera análoga se puede aplicar una deformación periódica y medir como respuesta una tensión desfasada en ϕ respecto a la deformación. Entonces, se define el *módulo dinámico*

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma}{\epsilon} = |G| e^{i\phi(\omega)} \quad (\text{I.17})$$

que puede descomponerse en sus partes real e imaginaria, según

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad (\text{I.18})$$

siendo G' el *módulo de almacenamiento* y G'' el *módulo de pérdida*. Además, comparando las ecs. I.12 y I.17 resulta

$$G^*(\omega) = [J^*(\omega)]^{-1} \quad (\text{I.19})$$

y por lo tanto, la tangente de pérdida puede escribirse como

$$\text{tg } \phi = \frac{J''}{J'} = \frac{G''}{G'} \quad (\text{I.20})$$

Cabe observar que si bien $J^*(\omega)$ y $G^*(\omega)$ son magnitudes recíprocas, J' no es la inversa de G' ni J'' es la inversa de G'' .

I.1.3 Modelos fenomenológicos

Como se ha visto en el párrafo anterior, la respuesta de un material viscoelástico lineal no se ajusta ni a la de un medio elástico ni a la de un fluido viscoso sino que se trata de una combinación de ambos comportamientos. Luego, así como un proceso elástico puede ejemplificarse a través de un resorte de módulo de Young E (o módulo de corte G), y un medio viscoso a partir de un amortiguador con un fluido de viscosidad η , para describir el comportamiento viscoelástico puede emplearse un modelo que combine resortes y amortiguadores.

Las dos combinaciones más sencillas son las de Maxwell y Voigt, ilustradas en la Fig. I.4, donde un resorte y un amortiguador se disponen en serie y en paralelo, respectivamente. Estas configuraciones, sin embargo, no cumplen con los requerimientos de un proceso viscoelástico. En efecto, el elemento de Maxwell sometido a una tensión constante σ_0 manifiesta una deformación elástica instantánea y luego fluye con una velocidad de deformación dada por η ; de esta manera, la configuración serie no permite describir el caso general de un material que alcanza una deformación final de equilibrio. Por su parte, el elemento de Voigt no puede emplearse, por ejemplo, para describir un ensayo de relajación de tensiones ya que, para lograr una deformación instantánea se debe aplicar una tensión infinita al elemento viscoso. En consecuencia, para describir el comportamiento viscoelástico, el modelo mecánico más simple es el de cuatro parámetros representado en la Fig. I.5 (a). Se trata de la combinación de un elemento de Voigt y uno de Maxwell con

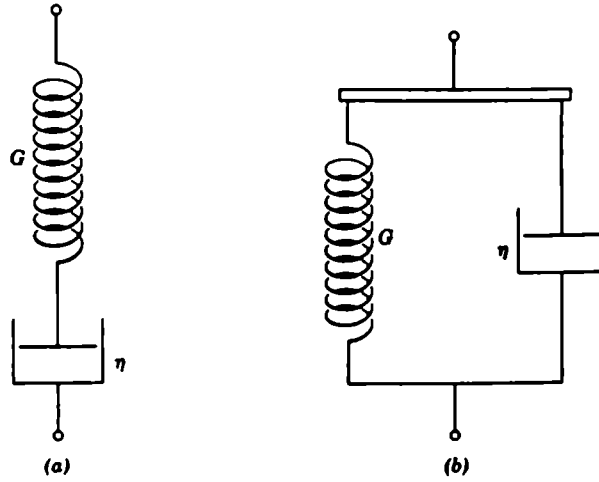


Figura I.4: Modelos mecánicos: (a) de Maxwell y (b) de Voigt.

el que puede darse una primera caracterización de la evolución mecánica de un polímero. Para el caso particular de un material con enlaces entrecruzados, que no fluye sino que se comporta como un sólido viscoelástico, la viscosidad η_o tiende a infinito; de esta manera el modelo se reduce a uno de tres parámetros denominado *sólido anelástico elemental* (SAE) que se representa en la Fig. I.5 (b).

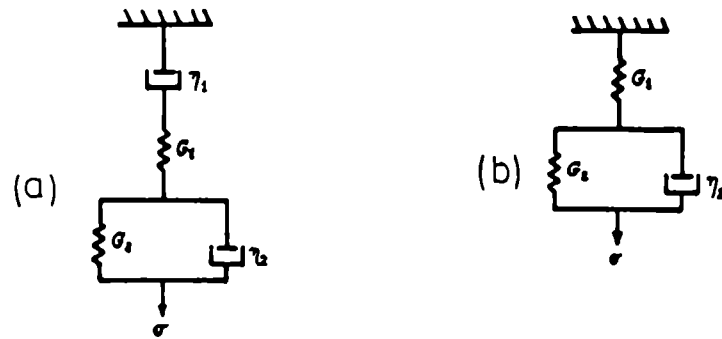


Figura I.5: (a) Modelo de cuatro parámetros que se reduce al sólido anelástico elemental (b) cuando $\eta_o \rightarrow \infty$.

Las relaciones σ - ϵ correspondientes al modelo de cuatro parámetros y al SAE se detallan en el Apéndice A para las diferentes sollicitaciones mecánicas. En particular, si el ensayo se realiza a una tensión de amplitud constante, la evolución mecánica del sistema queda caracterizada por un tiempo de retardo $\tau_\sigma = \eta_2/G_2$. Ante una deformación de amplitud constante, el sistema evoluciona según un tiempo de relajación $\tau_\epsilon = \tau_\sigma/(1 + \Delta)$. Luego, tanto el modelo de cuatro parámetros como el SAE permiten describir un proceso físico con un único tiempo de respuesta, esto es, una estructura caracterizada por un único micromecanismo. Ahora bien, los materiales poliméricos están constituidos por estructuras moleculares complejas que, en general, no pueden ser interpretadas en términos de un

único micromecanismo. Por lo tanto, para efectuar el análisis de las propiedades mecánicas de un polímero se consideran los modelos de Voigt-Kelvin y Maxwell-Wieckert representados en las Figs. I.6 (a) y (b). Cabe señalar que si bien los modelos compuestos son equivalentes y sus parámetros están relacionados, las viscosidades y los módulos elásticos de los elementos de uno y otro modelo son diferentes; para diferenciarlos se han indicado con el supraíndice \dagger las expresiones correspondientes al modelo de Maxwell-Wieckert.

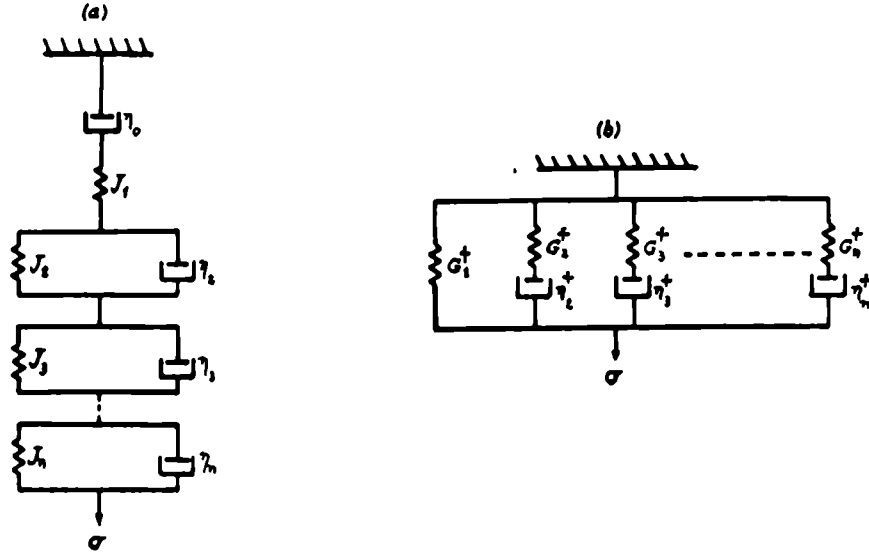


Figura I.6: Modelos compuestos caracterizados por diferentes tiempos de respuesta: (a) Modelo de Voigt-Kelvin; (b) Modelo de Maxwell-Wieckert.

En el modelo de la Fig. I.6 (a), por ejemplo, el resorte de adaptabilidad J_1 representa la componente elástica instantánea y el amortiguador de viscosidad η_o está asociado al flujo viscoso que se adquiere en el estado estacionario. Por su parte, si se aplica una tensión constante, la deformación no instantánea será la suma de las deformaciones de cada elemento en paralelo, caracterizadas por los tiempos de retardo $\tau_{\sigma_i} = J_i \eta_i$. En efecto, resolviendo la ecuación diferencial del sistema se puede describir la adaptabilidad de termofluencia según

$$J(t) = J_1 + \sum_{i=2}^n J_i [1 - e^{-t/\tau_{\sigma_i}}] + \frac{t}{\eta_o} \quad (I.21)$$

Además, observando que $J(0) = J_g$ y que $\lim_{t \rightarrow \infty} J(t) - t/\eta_o = J_e^{(o)}$ entonces,

$$J_g = J_1 \quad (I.22)$$

$$J_e^{(o)} - J_g = \sum_{i=2}^n J_i \quad (I.23)$$

Es decir que cada factor J_i asigna un peso estadístico a la contribución del proceso caracterizado por el tiempo de retardo τ_{σ_i} , de modo que la suma de todas las contribuciones

es igual a δJ . De la misma manera, si se realiza un ensayo dinámico a amplitud de tensión constante, la adaptabilidad J^* es la suma de las adaptabilidades de cada elemento. Es decir que,

$$J'(\omega) = J_1 + \sum_{i=2}^n \frac{J_i}{1 + \omega^2 \tau_{\sigma_i}^2} \quad (I.24)$$

$$J''(\omega) = \sum_{i=2}^n \frac{J_i \omega \tau_{\sigma_i}}{1 + \omega^2 \tau_{\sigma_i}^2} + \frac{1}{\omega \eta_0} \quad (I.25)$$

Por otra parte, si bien el modelo de la Fig. I.6 (a) también puede emplearse para analizar un ensayo a amplitud de deformación constante, la complejidad matemática de las expresiones involucradas determina que se considere el modelo equivalente de la Fig. I.6 (b). En efecto, ante un ensayo de relajación de tensiones, todas las ramas en paralelo tienen la misma deformación, mientras que la tensión aplicada es la suma de las tensiones sobre cada rama. Cada una de estas tensiones evoluciona de acuerdo a su respectivo tiempo característico $\tau_{\epsilon_i} = \eta_i^\dagger / G_i^\dagger$, de modo tal que

$$G(t) = G_1^\dagger + \sum_{i=2}^n G_i^\dagger e^{-t/\tau_{\epsilon_i}} \quad (I.26)$$

Considerando que $G(0) = G_g$ y $G(\infty) = G_e$ se tiene

$$G_e = G_1^\dagger \quad (I.27)$$

$$G_g - G_e = \sum_{i=2}^n G_i^\dagger \quad (I.28)$$

Esta contribución de cada proceso no sólo se manifiesta en el ensayo cuasiestático sino que también se aplica si la deformación, de amplitud constante, varía sinusoidalmente en el tiempo. En ese caso los módulos dinámicos resultan suma de las contribuciones de cada proceso caracterizado por el tiempo de relajación τ_{ϵ_i} , cuyo factor de peso viene dado por G_i^\dagger . Por ejemplo,

$$G''(\omega) = \sum_{i=2}^n \frac{G_i^\dagger \omega \tau_{\epsilon_i}}{1 + \omega^2 \tau_{\epsilon_i}^2} \quad (I.29)$$

En síntesis, tanto el modelo de Voigt-Kelvin como el de Maxwell-Wieckert permiten describir fenomenológicamente la evolución de un sistema en el que se manifiestan varios procesos físicos. Cada proceso queda caracterizado por un tiempo de respuesta τ_{σ_i} o τ_{ϵ_i} y un factor de peso J_i o G_i^\dagger . De esta manera, las propiedades mecánicas de un material viscoelástico pueden ser descriptas a través de un *espectro discreto* de tiempos de relajación o retardo como los que se muestran en la Fig. I.7. La magnitud de cada contribución está dada por la altura de las líneas ubicadas en los respectivos tiempos característicos. Es importante observar que los términos J_g y G_g , asociados a la respuesta elástica instantánea, no aparecen en estas representaciones ya que los espectros sólo se refieren a la evolución

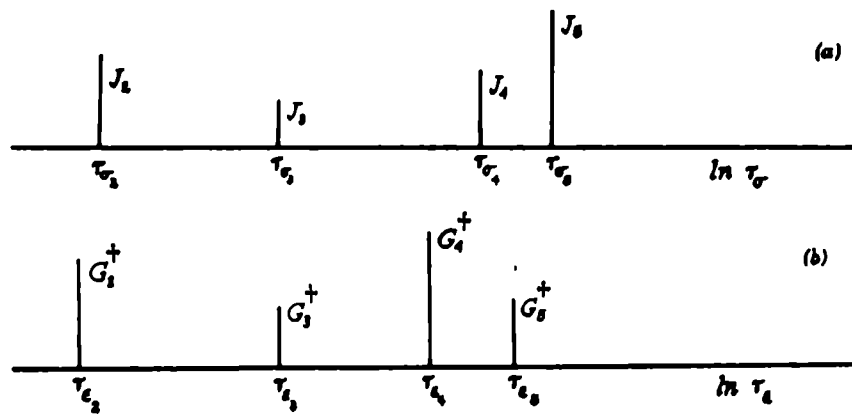


Figura 1.7: Esquema de un espectro de tiempos de retardo (a), y el correspondiente espectro de relajación (b).

anelástica del sistema. Además, si bien los modelos de Voigt-Kelvin y Maxwell-Wieckert son equivalentes, los tiempos característicos de cada espectro, así como las respectivas intensidades no son iguales ni pueden determinarse a partir de una relación sencilla. En efecto, la complejidad matemática de la interrelación de espectros sólo se simplifica si se consideran los espectros continuos; por lo tanto, la interconversión de espectros se detallará en la sección siguiente.

I.2 Funciones de distribución de tiempos de relajación y retardo

En esta sección se introducen las funciones de distribución que vinculan las propiedades macroscópicas (medidas a través de ensayos mecánicos) con los tiempos característicos de los mecanismos que actúan. Debido a la importancia de estas funciones de distribución, se describen sucintamente algunos métodos para determinarlas y finalmente, se detallan los espectros empleados usualmente en la literatura de polímeros.

I.2.1 Definición e interconversión de espectros

En la sección anterior se estableció que las propiedades mecánicas de un material viscoelástico pueden describirse mediante un espectro discreto de tiempos de relajación o de retardo. Sin embargo, cuando la diferencia relativa de los tiempos característicos es pequeña, el espectro discreto puede ser reemplazado por un espectro continuo [4, págs. 60,61]. Este espectro se extiende sobre un dado intervalo de tiempos característicos y la altura de cada línea espectral de la distribución discreta se convierte en el peso estadístico asignado al mecanismo caracterizado por un tiempo de respuesta τ . De esta manera, por ejemplo,

el paso al continuo de la ec. I.21 resulta

$$J(t) = J_g + \int_0^\infty J(\tau) [1 - e^{-t/\tau}] d\tau + \frac{t}{\eta_0} \quad (\text{I.30})$$

donde el factor $J(\tau)$ determina la contribución a la adaptabilidad, del proceso físico caracterizado por el tiempo de retardo τ . En general, los micromecanismos evolucionan en un amplio intervalo de tiempo, por lo tanto, suele emplearse la escala logarítmica que convierte a la ec. I.30 en

$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^\infty L(\ln \tau) [1 - e^{-t/\tau}] d(\ln \tau) + \frac{t}{\eta_0} \quad (\text{I.31})$$

siendo $L(\ln \tau) = \tau J(\tau)$ la *función de distribución de tiempos de retardo* o *espectro de retardo*. Además, el paso al continuo de la ec. I.23 establece la condición de normalización

$$J_e^{(0)} - J_g = \int_{-\infty}^\infty L(\ln \tau) d(\ln \tau) \quad (\text{I.32})$$

Procediendo análogamente con las ecs. I.24 y I.25 resultan

$$J'(\omega) = J_g + \int_{-\infty}^\infty \frac{L(\ln \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (\text{I.33})$$

$$J''(\omega) = \int_{-\infty}^\infty L(\ln \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) + \frac{1}{\omega \eta_0} \quad (\text{I.34})$$

Por otra parte, cuando se realiza un ensayo a amplitud de deformación constante, el factor de peso asignado a cada mecanismo difiere del empleado para describir la respuesta del sistema sometido a una tensión de amplitud constante. En efecto, considerando una distribución continua de tiempos de relajación cuya función de peso sea $G(\tau)$, la ec. I.26 se convierte en

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^\infty H(\ln \tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau) \quad (\text{I.35})$$

donde $H(\ln \tau) = \tau G(\tau)$ es la *función de distribución de tiempos de relajación*. Considerando que el valor instantáneo del módulo es G_g , se obtiene la siguiente condición de normalización para H

$$G_g - G_e = \int_{-\infty}^\infty H(\ln \tau) d(\ln \tau) \quad (\text{I.36})$$

Luego, a partir del espectro de relajación, los módulos dinámicos pueden expresarse como

$$G'(\omega) = G_g - \int_{-\infty}^\infty \frac{H(\ln \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (\text{I.37})$$

En síntesis, conociendo los valores límites G_g y G_e (o sus recíprocos), mediante las funciones de distribución de los tiempos de relajación y retardo se pueden determinar los módulos $G(t)$, $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, y las adaptabilidades $J(t)$, $J'(\omega)$ y $J''(\omega)$, respectivamente.

De esta manera se manifiesta un desdoblamiento entre las propiedades mecánicas medidas a amplitud de tensión constante, o amplitud de deformación constante, las cuales quedan caracterizadas por los espectros L o H , respectivamente. Estos espectros, sin embargo, no son independientes ya que representan la contribución estadística de un único conjunto de mecanismos que evolucionan de diferente manera según sean excitados a tensión o deformación constante. En efecto, tal como se detalla en el Apéndice B, la teoría de la viscoelasticidad lineal relaciona los espectros de relajación y retardo según [8]

$$H(\ln \tau) = \frac{L(\ln \tau)}{\left[J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln u) / \left[1 - \frac{u}{\tau} \right] d(\ln u) - \frac{\tau}{\eta_0} \right]^2 + \pi^2 L^2(\ln \tau)} \quad (I.38)$$

$$L(\ln \tau) = \frac{H(\ln \tau)}{\left[G_e - \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln u) / \left[\frac{\tau}{u} - 1 \right] d(\ln u) \right]^2 + \pi^2 H^2(\ln \tau)} \quad (I.39)$$

Si bien estas ecuaciones de interconversión se aplican a espectros continuos, la interrelación de espectros discretos puede incluirse como caso particular. En efecto, un espectro discreto puede expresarse como una suma de funciones delta de Dirac centradas en cada uno de los tiempos característicos del espectro discreto. Tanto para un espectro discreto como para uno continuo, el integrando que aparece en el denominador de la ec. I.38 o de la ec. I.39 diverge para $u = \tau$; luego, las integrales se expresan en términos de su valor principal evaluado gráfica o numéricamente. Asimismo cabe señalar que para un polímero sin enlaces cruzados (líquido) $G_e = 0$ mientras que, para un sólido viscoelástico $\eta_0 \rightarrow \infty$.

I.2.2 Determinación de las funciones de distribución

Cuando se realiza un ensayo cuasiestático o dinámico, el módulo (o la adaptabilidad), V , puede medirse como una función del tiempo t o la frecuencia $\nu = \omega/2\pi$. Entonces, definiendo la variable $x = \ln t$ o $x = -\ln \omega$ para experiencias cuasiestáticas o dinámicas, respectivamente, la propiedad viscoelástica V puede expresarse como

$$V(x) = C + \int_{-\infty}^{\infty} D(u) v(x, u) du \quad (I.40)$$

donde $u = \ln \tau$, $D(u)$ es el espectro de relajación (o retardo), $v(x, u)$ determina la dependencia en x del elemento de Maxwell (o Voigt) y C vale cero para G'' (o J'') y para los demás módulos (o adaptabilidades) es igual a G_e (o J_g). Además, la distribución $D(u)$ verifica la condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(u) du = B \quad (I.41)$$

siendo B igual a δG o δJ según se considere el espectro de relajación o de retardo, respectivamente.

Por ejemplo, si V es la adaptabilidad de almacenamiento J' , entonces la ec. I.40 se convierte en la ec. I.33 si se considera

$$\begin{aligned} C &= J_g \\ D(u) &= L(\ln \tau) \\ v(x, u) &= \frac{1}{1 + e^{-2(x-u)}} \end{aligned}$$

De la expresión de $v(x, u)$ resulta claro que v no es función de dos variables independientes sino que depende del argumento $(x - u)$. Este mismo resultado es válido para las demás propiedades mecánicas por lo que la ec. I.40 puede expresarse como

$$V(x) = C + \int_{-\infty}^{\infty} D(u) v(x - u) du \quad (\text{I.42})$$

La respuesta mecánica del sistema, $V(x)$, se obtiene directamente a partir de los datos experimentales y la correspondiente función $v(x - u)$ es la respuesta del SAE. Luego, si se puede determinar el valor límite C , la ec. I.42 resulta una ecuación integral del tipo Fredholm de primera especie [9, pág. 549] cuya solución es la función de distribución $D(u)$. La resolución de esta ecuación es compleja y para hallarla se emplea el método analítico, o bien, métodos aproximados o indirectos que serán descriptos sucintamente a continuación.

Método analítico

Consiste en aproximar los datos experimentales de $V(x)$ por una función integrable y analítica, e invertir la ec. I.42 empleando una transformación integral conocida. En particular, las funciones cuasiestáticas pueden expresarse como transformadas de Laplace de sus respectivos espectros; estas transformadas, a su vez, pueden llevarse a la forma de una integral de Stieltjes. También las expresiones correspondientes a las funciones dinámicas pueden reordenarse, adquiriendo la dependencia funcional de una integral de Stieltjes, tal como se detalla en el Apéndice C. La inversión de la transformación de Stieltjes consiste en evaluar el resultado de la integral, esto es, la respuesta mecánica del sistema, en dos puntos del diagrama complejo. Esta evaluación no presenta dificultades si la respuesta mecánica puede expresarse apropiadamente mediante una forma analítica. Ya que las funciones viscoelásticas aparecen, en general, como representaciones gráficas de los datos originales, no siempre resulta simple encontrar una función analítica para ajustar esos datos. Luego, en vez de emplear el método analítico para determinar el espectro a partir de una función viscoelástica, se ha extendido el uso de los métodos aproximados analizando directamente los datos en forma gráfica.

Métodos aproximados

Estos métodos consisten en simplificar el integrando de la ec. I.42 reemplazando la función $v(x - u)$ por expresiones aproximadas. De esta manera, la ecuación integral puede resolverse y la función de distribución aproximada a cierto orden resulta de la derivación sucesiva de la curva experimental. Por ejemplo, el método de aproximación más simple, conocido como regla de Alfrey⁶, establece una primera aproximación del espectro usando la derivada primera de una propiedad mecánica cuasiestática o de la parte real de una propiedad dinámica, evaluada para $x = u$ (es decir, $\tau = t$ o $\tau = \omega^{-1}$) [10]. Es claro que esta aproximación no es precisa ya que para cada instante o cada frecuencia cualquier función viscoelástica involucra la contribución de todos los procesos, no sólo la de aquel caracterizado por un tiempo de respuesta $\tau = t$ o $\tau = \omega^{-1}$. Por ello, varios investigadores han desarrollado métodos de aproximación de orden superior. Ferry y Williams [11], por ejemplo, también evalúan la derivada en $x = u$, pero consideran la influencia de los demás procesos ya que en las fórmulas de aproximación se incluye la derivada segunda. Schwarzl y Staverman [12] por su parte, obtuvieron mejores ajustes considerando, por un lado, que el orden de la aproximación viene dado por el orden de la máxima derivada que se incluye en el cálculo, y por otro lado, que las derivadas de la curva experimental debe evaluarse no sólo en $x = u$ sino también en otros puntos de la curva. Desde el punto de vista práctico, sin embargo, las derivadas de segundo orden y aún las de orden superior, son muy sensibles a los errores de la curva experimental por lo que no puede esperarse una aproximación mucho mejor que la de segundo orden. En efecto, las derivadas superiores sólo son importantes cuando las funciones de distribución varían abruptamente. Para esos casos, Tschoegl [13,14] determinó una aproximación de segundo orden que incluye hasta la derivada tercera evaluada en distintas regiones de la curva experimental.

Método indirecto

Este método consiste en proponer una dependencia funcional para el espectro, la cual queda caracterizada por ciertos parámetros. Para determinar esos parámetros así como el valor de δG o δJ , la propiedad mecánica medida se ajusta por la correspondiente función viscoelástica calculada a partir del espectro propuesto. Si el método resulta, es decir, si la expresión del espectro propuesto permite aproximar, dentro del error experimental, los datos de la propiedad mecánica medida, se puede emplear la función de distribución (con los parámetros determinados por el ajuste), para computar las demás funciones viscoelásticas. La principal ventaja de este método es que, cuando es aplicable, permite caracterizar al material a través de los parámetros de la distribución. Además no se nece-

⁶Desarrollado en el Apéndice C.

sita conocer la expresión analítica de los datos experimentales sino que, por el contrario, una vez conocido el espectro el método indirecto provee una expresión matemática para las propiedades mecánicas.

Se sabe, sin embargo, que hay infinitas funciones que integradas en diferentes intervalos dan la misma integral, esto es, que hay infinitos espectros caracterizados por distintos parámetros, que conducen a la misma aproximación de la propiedad viscoelástica medida. Más aún, ya que una dada función de distribución se ajusta a una propiedad mecánica, medida con cierto error experimental, su determinación no es unívoca.

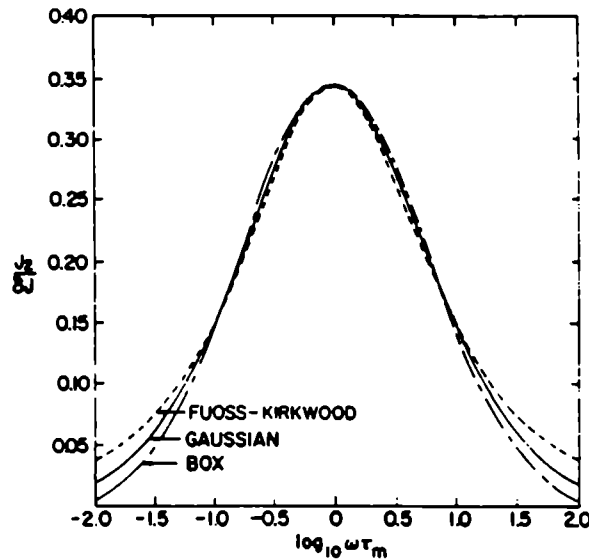


Figura I.8: Comparación de los picos de $J''/\delta J$ correspondientes a los espectros de Fuoss-Kirkwood, lognormal y rectangular.

En efecto, en la Fig. I.8 se comparan los picos de la adaptabilidad dinámica J'' correspondientes a tres espectros: el de Fuoss-Kirkwood, el lognormal y el rectangular, que se representan en la Fig. I.9. Si bien estos espectros están bien diferenciados, los respectivos picos de J'' son prácticamente iguales excepto en los extremos donde el error experimental es mayor. Es decir que muchas veces el método indirecto no permite distinguir entre dos funciones de distribución y, en consecuencia, no se pueden analizar los procesos físicos que actúan. Luego, para determinar unívocamente las funciones de distribución, se han estudiado las propiedades matemáticas de las funciones viscoelásticas correspondientes a espectros típicos. A partir de ellas se obtuvieron relaciones de recurrencia⁷ que vinculan puntos singulares de las funciones viscoelásticas con sus derivadas, las cuales permiten establecer con precisión cuál es la forma funcional del espectro y qué parámetros lo caracterizan [15]–[17].

⁷Las relaciones de recurrencia de las funciones viscoelásticas asociadas a una distribución lognormal se resumen en el apéndice D.

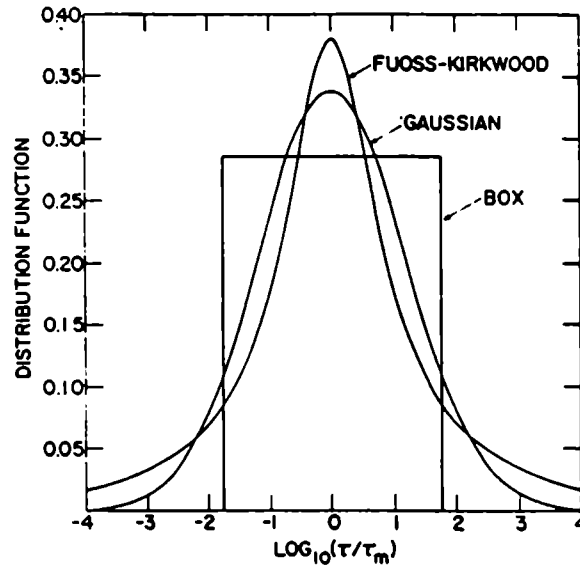


Figura I.9: Comparación de las funciones de distribución de Fuoss-Kirkwood, lognormal y rectangular que producen picos de J'' del mismo ancho.

I.2.3 Funciones de distribución típicas

La respuesta mecánica más simple es la que corresponde a un único proceso físico caracterizado por un tiempo de retardo, τ_σ , o de relajación, τ_ϵ . En este caso el espectro de relajación o retardo se anula para todo τ excepto para τ_ϵ o τ_σ , respectivamente, donde toma un valor infinito que satisface la correspondiente condición de normalización (I.32 o I.36). Es decir que los espectros de retardo y relajación de un único proceso físico pueden expresarse, respectivamente, como

$$L(\ln \tau) = \delta J \tilde{\delta}(\ln \tau - \ln \tau_m) \quad (I.43)$$

$$H(\ln \tau) = \delta G \tilde{\delta}(\ln \tau - \ln \tau_m) \quad (I.44)$$

donde $\tilde{\delta}$ representa a la delta de Dirac [18].

En un material polimérico, sin embargo, actúan un conjunto de procesos físicos con lo cual la función de distribución se extiende sobre un intervalo de tiempos que puede estar acotado o cubrir todos los valores de τ . Si los tiempos característicos de todos los mecanismos están comprendidos entre un valor mínimo τ_1 y uno máximo τ_2 , se dice que el espectro está *acotado* ya que sólo está definido en el intervalo (τ_1, τ_2) . En este caso, la distribución —expresada en función de $\ln \tau$ — queda parametrizada por el tiempo medio a través de $\ln \tau_m = \ln \tau_2 - \ln \tau_1$, por el semiancho $\gamma = 1/2 \ln(\tau_2/\tau_1)$, por la intensidad de relajación, δG o δJ y, eventualmente por otros parámetros asociados con la geometría del espectro.

Por ejemplo, para los polímeros con una amplia distribución de pesos moleculares, se

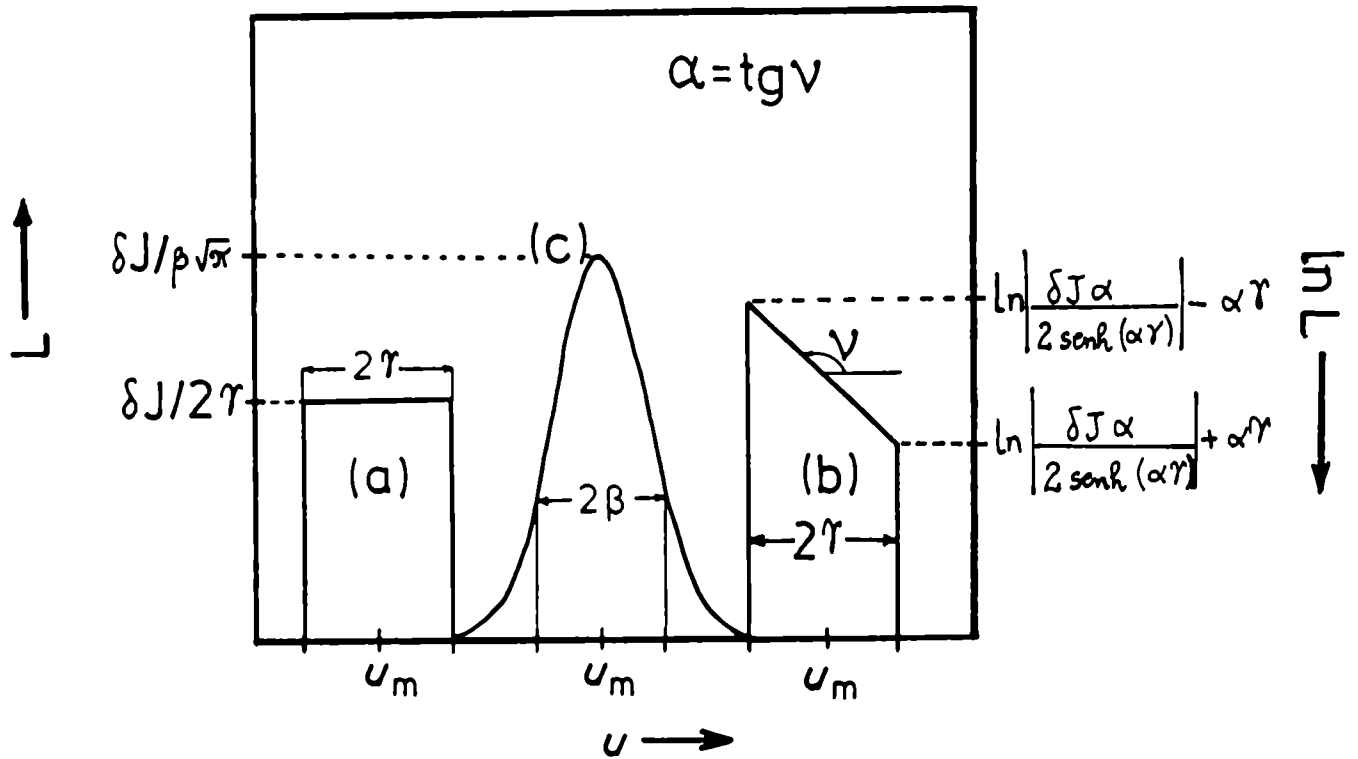


Figura I.10: Esquema de las funciones de distribución: (a) rectangular, de semiancho γ ; (b) trapezoidal, de semiancho γ y pendiente α , y (c) lognormal, caracterizada por la desviación standard β . Las tres distribuciones están centradas en $u_m^{(i)} = \ln \tau_m^{(i)}$, siendo $i = a, b$ y c , respectivamente.

logra un buen ajuste de los datos experimentales si se emplea un *espectro rectangular*⁸ [19, 20]. Este espectro, representado en la Fig. I.10 (a) para los tiempos de retardo, es una constante que se define como

$$L(y) = \frac{\delta J}{2\gamma} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)] \quad (I.45)$$

donde $y = \ln(\tau/\tau_m)$ y θ es la función de Heaviside tal que $\theta(x) = 0$ si $x < 0$ y $\theta(x) = 1$ para $x \geq 0$; reemplazando δJ por δG se obtiene el espectro rectangular de relajación.

Por su parte, las soluciones diluidas y los polímeros amorfos no diluidos suelen caracterizarse, según la teoría de Rouse [21], por una *distribución trapezoidal*⁹ que también está acotada entre dos valores τ_1 y τ_2 . La denominación de esta función de distribución corresponde a su forma geométrica cuando se la representa en un diagrama doble-log, tal como se muestra en la Fig. I.10 (b). Esta geometría introduce a la pendiente α como otro parámetro de la distribución que se suma al tiempo medio, al semiancho y a la intensidad

⁸En inglés: box spectrum.

⁹En inglés: wedge distribution.

de relajación. Luego, la expresión matemática para un espectro trapezoidal de retardo tiene la forma [22, pág. 127]

$$L(y) = A e^{\alpha y} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)] \quad (I.46)$$

siendo A una constante de normalización que se determina usando la ec. I.32; luego resulta

$$L(y) = \delta J \frac{\alpha e^{\alpha y}}{2 \sinh(\alpha \gamma)} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)] \quad (I.47)$$

Reemplazando δJ por δG se obtiene la función de distribución trapezoidal de tiempos de relajación.

Tanto las distribuciones mencionadas como cualquier otro espectro acotado manifiestan un tiempo característico a partir del cual comienzan a evolucionar los diferentes procesos físicos, ya sea de manera equiprobable —distribución rectangular—, siguiendo un crecimiento exponencial —distribución trapezoidal—, etc.. Esta evolución se mantiene hasta alcanzar un tiempo máximo de relajación o retardo que pone fin al proceso y que determina el estado de equilibrio del sistema. Este comportamiento, sin embargo, no concuerda con la mayoría de los sistemas físicos, que si bien se caracterizan por un tiempo de respuesta más probable y una cierta dispersión, no presentan “tiempos umbrales” para iniciar o finalizar un proceso de relajación. Es decir que, en general, la evolución mecánica de un material polimérico debe caracterizarse por una función de distribución no acotada, que incluya como caso particular a un espectro acotado o discreto.

Dentro de las funciones de distribución no acotadas, la más representativa es la distribución lognormal. En efecto, por un lado se sabe que los procesos físicos que determinan la evolución de las propiedades viscoelásticas tienen tiempos de respuesta que varían en varios órdenes de magnitud por lo que la escala de tiempo más conveniente es la logarítmica. Por otra parte, según el Teorema Central del Límite [23, pág. 246] cualesquiera sean las variables probabilísticas que se consideren, si su número es muy alto entonces sus valores medios se distribuirán siguiendo una ley normal o gaussiana; en términos de los micromecanismos del material polimérico, sin embargo, si hay muchos procesos que contribuyen a la evolución mecánica del sistema, entonces la distribución de los mismos seguirá un comportamiento gaussiano. Luego, como cada proceso está asociado a un tiempo característico que se representa en la escala logarítmica, la función de distribución que promedia el comportamiento mecánico del sistema resulta lognormal. Este *espectro lognormal* queda descrito por tres parámetros: el tiempo característico más probable, $\ln \tau_m$, el semiancho de la distribución, β , asociado con la dispersión de los tiempos de respuesta de los diferentes micromecanismos que actúan, y la intensidad de relajación, δJ o δG . Su forma funcional para los tiempos de retardo es

$$L(y) = \frac{\delta J}{\beta \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{y}{\beta} \right)^2 \right] \quad (I.48)$$

cuya representación se muestra en la Fig. I.10 (c). El valor máximo de la distribución es $L(y) = \delta J / \beta \sqrt{\pi}$; por otra parte, cuando $y = \pm\beta$, la distribución cae a $1/e$ de su valor máximo. La expresión del espectro lognormal de relajación es análoga a la dada en la ec. I.48, sustituyendo δJ por δG .

I.3 Superposición tiempo-temperatura

I.3.1 Equivalencia entre el tiempo y la temperatura

La dependencia en el tiempo o la frecuencia de las propiedades mecánicas de un polímero es de gran interés para analizar los micromecanismos que gobiernan el comportamiento de la estructura polimérica. No hay método experimental alguno, sin embargo, que sea suficiente para proveer esta dependencia temporal ya que cualquier ensayo cuasiestático o dinámico sólo puede cubrir tres a cuatro órdenes de magnitud en la escala de tiempo o frecuencia mientras que son necesarias más de diez décadas para reflejar la variedad de movimientos moleculares en un sistema polimérico. En efecto, en el caso de un polímero amorfo con enlaces entrecruzados y un reforzante de la red, por ejemplo, la estructura está formada por una red de ligaduras químicas, una red de uniones secundarias de van der Waals, regiones de orden molecular superior (aglomerados, microaglomerados, microbloques, etc.) y una red tridimensional constituida por las partículas del reforzante a las que se adhieren algunas cadenas poliméricas. Si este material es sometido a un ensayo de relajación de tensiones, en el complejo proceso de relajación pueden diferenciarse cuatro mecanismos elementales [24]

- orientación y movimientos rápidos de los segmentos libres de las cadenas moleculares (cadenas pendientes), con tiempos de relajación de 10^{-6} a 10^{-4} s a temperatura ambiente.
- reagrupamiento de elementos de la estructura supramolecular, responsable del flujo viscoso del polímero sin entrecruzamiento, con tiempos de respuesta de 10^2 a 10^4 s.
- reordenamiento de la red formada por la presencia del reforzante, con tiempos de relajación de 10^5 a 10^6 s, a 298 K.
- redistribución de las ligaduras y enlaces químicos de las cadenas, con tiempos de evolución de 10^7 a 10^9 s, a 298 K.

Luego, para analizar los micromecanismos involucrados en las relajaciones rápida y lenta (correspondientes a los dos primeros procesos), en la relajación de la estructura polímero-reforzante, y en la relajación química, se debe conocer la evolución mecánica del sistema

sobre más de diez órdenes de magnitud en la escala de tiempo o frecuencia. Para poder extender las funciones viscoelásticas a un intervalo efectivo de tiempo o frecuencia mayor, varios investigadores emplearon una especie de equivalencia entre el tiempo y la temperatura [25]–[28]. Esta equivalencia, conocida como *principio de superposición tiempo-temperatura* (PSTT), establece que una dada propiedad viscoelástica V medida en un intervalo de tiempo (o frecuencia) coincide con la misma propiedad medida a tiempos mayores (o frecuencias menores) a una temperatura menor.

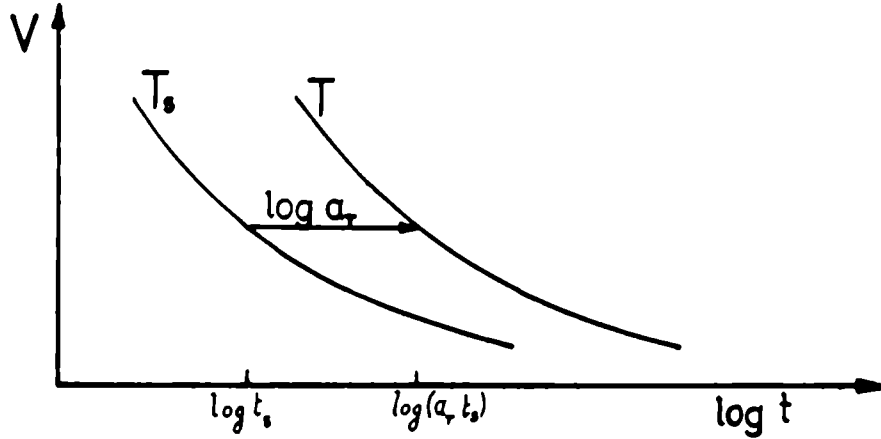


Figura I.11: Esquema de dos curvas que satisfacen la superposición tiempo-temperatura; $\log a_T$ es el paso de traslación horizontal.

En efecto, tal como se ilustra en la Fig. I.11, V depende del tiempo t y de la temperatura T en forma tal que

$$V(t, T) = V(t_s, T_s) \quad (\text{I.49})$$

siendo

$$\log a_T = \log t - \log t_s \quad (\text{I.50})$$

el paso de traslación necesario para obtener la curva medida a la temperatura T a partir de la curva medida a la temperatura elegida como referencia, T_s .

Luego, a partir de un conjunto de curvas medidas a diferentes temperaturas, como el representado en la Fig. I.12, considerando una temperatura de referencia T_s , mediante desplazamientos horizontales se pueden empalmar a la curva medida a T_s todos los segmentos de curvas medidos a las temperaturas restantes. Se obtiene así la denominada *curva maestra* que representa la evolución de la propiedad mecánica considerada a la temperatura T_s , en un amplio intervalo de tiempo o frecuencia como se observa en la Fig. I.13.

Este método de extrapolación se enuncia como principio ya que su fundamentación es netamente empírica y no se han desarrollado conceptos teóricos para sustentarlo. Su validez se basa en la obtención, a partir de una propiedad medida, de nuevas funciones viscoelásticas que posteriormente se comparan con valores experimentales [22, pág. 154].

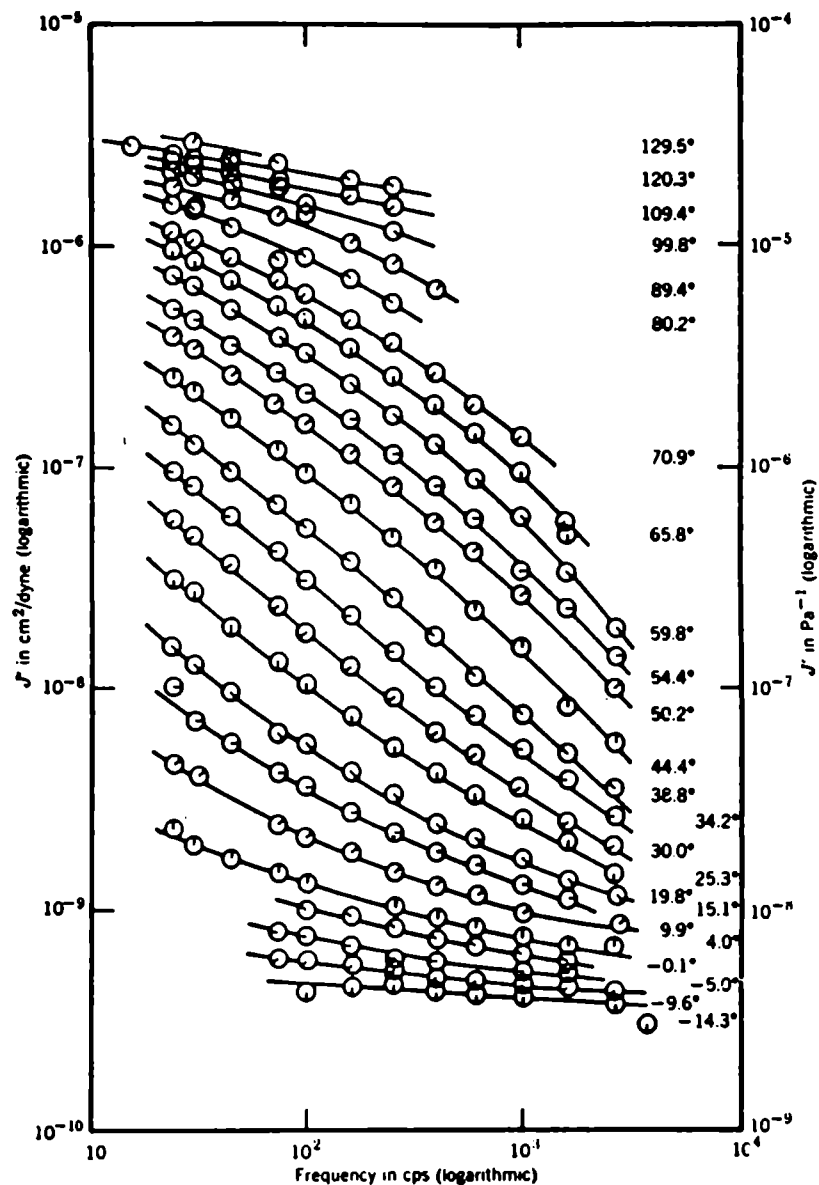


Figura I.12: Adaptabilidad de almacenamiento del poli(n-octil metacrilato) en la zona de transición, representada logarítmicamente en función de la frecuencia a las temperaturas que se indican [4, pág. 264].

Es importante señalar, sin embargo, que hay conjuntos de curvas que si bien satisfacen la superposición en algunas zonas, no permiten la construcción de una curva maestra común a todos los segmentos [4, pág. 310].

I.3.2 Variables reducidas

Es frecuente observar que la superposición de las curvas no se logra sólo mediante desplazamientos horizontales sino que también deben realizarse traslaciones verticales, o bien, redefinir la escala de ordenadas. En efecto, Tobolsky y Andrews [27] consideraron (a par-

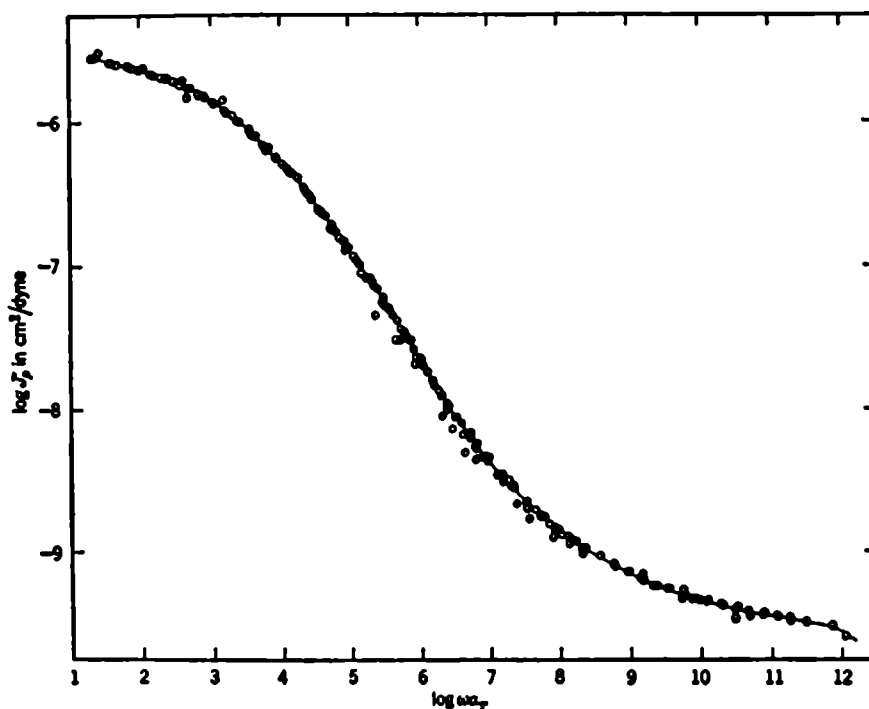


Figura I.13: Curva maestra de la parte real de la adaptabilidad dinámica del poli(n-octil metacrilato) referida a 373 K, en función de la frecuencia reducida [4, pág. 268].

tir de la teoría termodinámica de la elasticidad) que el módulo elástico es proporcional a la temperatura, por lo cual redujeron sus datos de relajación de tensiones representando el módulo multiplicado por el factor T_s/T . De esta manera obtuvieron un empalme empírico de las curvas efectuando solamente desplazamientos horizontales.

Por su parte Ferry [4, pág. 271] empleó, para líquidos viscoelásticos, la expresión $\rho_s T_s / \rho T$ donde ρ y ρ_s son las densidades del polímero medidas a T y T_s , respectivamente, como el factor necesario para lograr una traslación paralela al eje de tiempo o frecuencia. Esto es, las variables reducidas que se obtienen multiplicando los módulos o dividiendo las adaptabilidades por el factor $\rho_s T_s / \rho T$ satisfacen la superposición tiempo-temperatura.

Muchas veces, sin embargo, no es posible distinguir empíricamente entre las ventajas de los factores $\rho_s T_s / \rho T$ y T_s/T ya que, en general, las propiedades mecánicas se representan en un gráfico doble-logarítmico donde las diferencias relativas de las respectivas variables reducidas son de un 20% y, en consecuencia, se puede emplear cualquiera de los dos factores de reducción.

I.3.3 La relación WLF

Considerando la superposición tiempo-temperatura, a partir de un conjunto de curvas individuales medidas a diferentes temperaturas se puede construir la curva maestra de

la correspondiente función reducida a T_s , mediante el desplazamiento horizontal $\log a_T$ de los segmentos individuales. La medida de $\log a_T$ es función de la temperatura de la curva desplazada y de T_s . Han sido varios los investigadores que trataron de establecer una dependencia funcional para $\log a_T$ a partir de modelos que permitieran obtener parámetros moleculares. Entre ellos se pueden citar a Fox y Flory [29], Tobolsky y colaboradores [30,31], Dienes [32] y Bueche [33] quienes propusieron distintas expresiones para $\log a_T$ y determinaron parámetros moleculares como la energía de activación aparente de los mecanismos. Estas expresiones, sin embargo, se limitaban a pequeños intervalos de tiempo y resultaron casos particulares de la relación empírica general de Williams, Landel y Ferry dada por [34]

$$\log a_T = \frac{-C_1(T_s) [T - T_s]}{C_2(T_s) + [T - T_s]} \quad (I.51)$$

donde C_1 y C_2 son dos constantes características del material, que varían con la temperatura de referencia que se considere. El significado físico de la ec. I.51, conocida como *relación WLF*, fue tratado por Cohen y Turnbull [35,36] basándose en un modelo de auto-difusión de moléculas esféricas. Pero el modelo más sencillo para fundamentar la ec. WLF es el que propone al polímero como un conjunto de esferas inmersas en un líquido viscoso, y que emplea la teoría del volumen libre [37] y la dependencia de la viscosidad de un líquido con la temperatura [38]. Efectuando algunas suposiciones este modelo permite relacionar los coeficientes C_1 y C_2 con parámetros moleculares tal como se detalla en el Apéndice E. Posteriormente se ha tratado de interpretar la relación WLF en términos de nuevos modelos moleculares [39]–[42] e incluso se ha extendido esta dependencia de los pasos de traslación no sólo a la temperatura sino también a la presión a la cual se efectúan los ensayos [43].

Además de establecer una relación funcional entre el paso de traslación, $\log a_T$, y las temperaturas de las curvas superpuestas, la ecuación WLF está asociada a la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura. En efecto, en la literatura de polímeros, esta dependencia suele expresarse a través de la *ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse* [4, pág. 289]

$$\tau(T) = \tau_o \exp \left[\frac{\mathcal{H}}{k(T - T_o)} \right] \quad (I.52)$$

donde k es la constante de Boltzmann, \mathcal{H} es la entalpía de activación y, T_o y τ_o son constantes que dependen del material.

Por otra parte, la superposición tiempo-temperatura establece que

$$\log a_T = \log \left(\frac{\tau(T)}{\tau(T_s)} \right) \quad (I.53)$$

con lo cual, evaluando la ec. I.52 en T y T_s y reemplazando en la ecuación anterior, se

obtiene

$$\log a_T = -\frac{\mathcal{H}}{2.303 k (T_s - T_o)} \frac{(T - T_s)}{(T_s - T_o) + (T - T_s)} \quad (I.54)$$

que tiene la forma de la ecuación WLF con

$$C_1 = \frac{\mathcal{H}}{2.303 k (T_s - T_o)} \quad (I.55)$$

y

$$C_2 = T_s - T_o \quad (I.56)$$

Por lo tanto, si se satisface la superposición tiempo-temperatura y si los micromecanismos que actúan pueden caracterizarse por la misma entalpía de activación entonces, los pasos de traslación verifican la relación WLF.

Es importante señalar, sin embargo, que la validez de la ecuación WLF no es necesaria para garantizar la superposición de las curvas ya que, por ejemplo, en distintos intervalos de temperatura pueden activarse mecanismos caracterizados por diferentes entalpías. En efecto, el PSTT requiere que se empalmen curvas que tengan la misma forma, es decir, la misma derivada, pero no hay requisito alguno respecto a la dependencia de los pasos de traslación con los parámetros que caracterizan a las curvas de los segmentos superpuestos. Por ejemplo, si se superponen las curvas de la evolución mecánica de un polímero cuya entalpía de activación depende de la temperatura, el coeficiente C_1 no es constante y, por ende, los pasos de traslación no pueden describirse a partir de la ecuación WLF. Sin embargo, desplazando horizontalmente los distintos segmentos, se podría construir la curva maestra, es decir que el PSTT se seguiría verificando.

Síntesis

Los micromecanismos de un material viscoelástico lineal pueden caracterizarse a partir de sus propiedades mecánicas tanto cuasiestáticas como dinámicas. Esta descripción de la estructura suele efectuarse a través de las funciones de distribución de los tiempos de relajación y retardo, las cuales se determinan por métodos aproximados. Estos métodos requieren conocer la evolución de una dada propiedad mecánica en un amplio intervalo de tiempo o frecuencia para dar lugar a la evolución de todos los procesos físicos involucrados. Este intervalo es superior a los diez órdenes de magnitud, mientras que con las actuales técnicas de medición sólo es posible cubrir de tres a cuatro décadas. Por ello se emplea la superposición tiempo-temperatura como herramienta para extender la respuesta mecánica a partir de un conjunto de mediciones realizadas a diferentes temperaturas. Mediante este método netamente empírico se construye la curva maestra, que abarca la evolución completa de una propiedad mecánica desde su valor en el estado vítreo hasta el valor que corresponde al plateau del estado tipo-goma. Como la traslación horizontal no siempre conduce a una superposición rigurosa, se introducen variables reducidas para mejorar el empalme de las curvas. Por su parte, los pasos de traslación dependen de la diferencia entre la temperatura del segmento desplazado y la de aquel tomado como referencia según la relación WLF cuyo significado físico puede establecerse empleando modelos moleculares.

Referencias

1. H. Staudinger, Bericht 53 (1920) 1073.
2. H. Staudinger y J. Fritsch, Helv. Chem. Acta 5 (1922) 778.
3. A. S. Nowick y B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York (1972).
4. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1980).
5. J. J. Aklonis, W. J. MacKnight y M. Shen, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, Wiley-Interscience, New York (1972).
6. T. Alfrey, Jr., *Mechanical Behavior of High Polymers*, Interscience Publishers, Inc., New York (1957).
7. S. L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, New York (1982).
8. B. Gross, *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity*, Hermann, París (1953).
9. J. Rey Pastor, P. Pi Calleja y C. A. Trejo, *Análisis Matemático*, Vol. III, Ed. Kapelusz, Buenos Aires (1956).
10. T. Alfrey y P. Doty, J. Appl. Phys. 16 (1945) 700.
11. J. D. Ferry y M. L. Williams, J. Colloid Sci. 7 (1952) 347.
12. F. Schwarzl y A. J. Staverman, Appl. Sci. Res. A4 (1953) 127.
13. N. W. Tschoegl, Rheol. Acta 10 (1971) 582, 595; 12 (1973) 82.
14. N. W. Tschoegl, *The Theory of Linear Viscoelastic Behavior*, Academic Press, New York (1981).

15. F. Povolo, remitido a J. Mater. Sci.
16. F. Povolo, Res Mechanica, 31 (1990) 343.
17. F. Povolo y C. L. Matteo, remitido a Res Mechanica.
18. E. Roubine, *Distribution Signals*, Eurolles, París (1982).
19. A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3786; J. Appl. Phys. 27 (1956) 673.
20. R. D. Andrews y A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci. 6 (1951) 221.
21. P. Rouse, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1272.
22. A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1960).
23. H. Cramer, *Métodos Matemáticos de Estadística*, Aguilar, Madrid (1953).
24. G. M. Bartenev y Yu. V. Zelenev, *Relaxation Phenomena in Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1974).
25. B. Leaderman, *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers*, The Textile Foundation, Washington (1943).
26. F. H. Müller, Kolloid-Z. 114 (1949) 2.
27. A. V. Tobolsky y R. D. Andrews, J. Chem. Phys. 11 (1943) 125; 13 (1945) 3.
28. J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 3746.
29. T. G. Fox y P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2384; J. Appl. Phys. 21 (1950) 581; J. Phys. Chem. 55 (1951) 221; J. Polym. Sci. 14(1954) 315.
30. J. Bischoff, E. Catsiff y A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3378.
31. A. V. Tobolsky y E. Catsiff, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 4204.
32. G. J. Dienes, J. Appl. Phys. 24 (1953) 779.
33. F. Bueche, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1850.
34. M. L. Williams, R. F. Landel y J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3701.
35. M. H. Cohen y D. Turnbull, J. Chem. Phys. 31 (1959) 1164.
36. D. Turnbull y M. H. Cohen, J. Chem. Phys. 34 (1961) 120.

- 37. F. Bueche, J. Chem. Phys. 24 (1956) 418; 30 (1959) 748; 36 (1962) 2940.
- 38. A. K. Doolittle, J. Appl. Phys. 22 (1951) 1471; 23 (1952) 236.
- 39. G. C. Berry y T. G. Fox, Adv. Polym. Sci. 5 (1967) 261.
- 40. H. S. Chung, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1362.
- 41. A. J. Kovacs, Rheol. Acta 5 (1966) 262.
- 42. R. W. Fillers y N. W. Tschoegl, Trans. Soc. Rheol. 21 (1977) 51.
- 43. W. K. Moonan y N. W. Tschoegl, Macromolecules 16 (1983) 55.

Capítulo II

Antecedentes del estudio de las propiedades mecánicas

II.1 Trabajos previos sobre la superposición tiempo-temperatura

El concepto de la superposición tiempo-temperatura que se emplea en la actualidad data de fines de la década del '40. Muchos años antes, sin embargo, ya se habían efectuado en la literatura varios análisis referidos a esta superposición. En 1893, Wieckert [1] originó el concepto de la superposición en temperatura cuando consideró experiencias de relajación de tensiones en vidrio estableciendo que: *“Las velocidades de relajación disminuyen rápidamente con el descenso de la temperatura (y parece que de acuerdo a una misma relación).”* Es decir que, a partir de datos de experiencias largas, Wieckert tuvo la idea cuantitativa de que todos los tiempos de relajación sufrían la misma modificación con los cambios de temperatura.

En 1937, Kobeko y colaboradores [2] consignaron datos de termofluencia en torsión medidos a temperaturas próximas a la de transición vítrea para resina, fenolftaleína, goma dura y blanda, a partir de las cuales concluyeron que las adaptabilidades de equilibrio, J_e , de los diferentes materiales eran esencialmente independientes de la temperatura y que la disminución de la temperatura solamente reducía la velocidad de deformación. Como una indicación de esto último representaron el tiempo requerido para alcanzar un valor de adaptabilidad igual a $J_e/2$, en función de la temperatura. Además representaron las curvas $J(t)$ versus $\log t$ en un gráfico semi-logarítmico, aunque no se refirieron explícitamente a la traslación de las curvas medidas a diferentes temperaturas ya que, en los casos particulares de la resina y la fenolftaleína, las curvas no se superponían.

En 1939, Aleksandrov y Lazurkin [3] realizaron experiencias dinámicas en varios ma-

1951 comenzó un estudio cooperativo entre varios laboratorios de Estados Unidos, donde se midieron las diferentes propiedades mecánicas de muestras de poli-isobutileno (PIB) caracterizadas por el National Bureau of Standards [8]. Entre los diferentes trabajos referentes a este programa de investigación se destacan las mediciones de la adaptabilidad dinámica realizadas por Fitzgerald y otros investigadores [9]. Estas mediciones realizadas en un amplio intervalo de temperaturas, abarcan menos de tres órdenes de magnitud en la escala de frecuencia, como puede observarse en la Fig. II.1 para la parte real de la adaptabilidad dinámica del PIB.

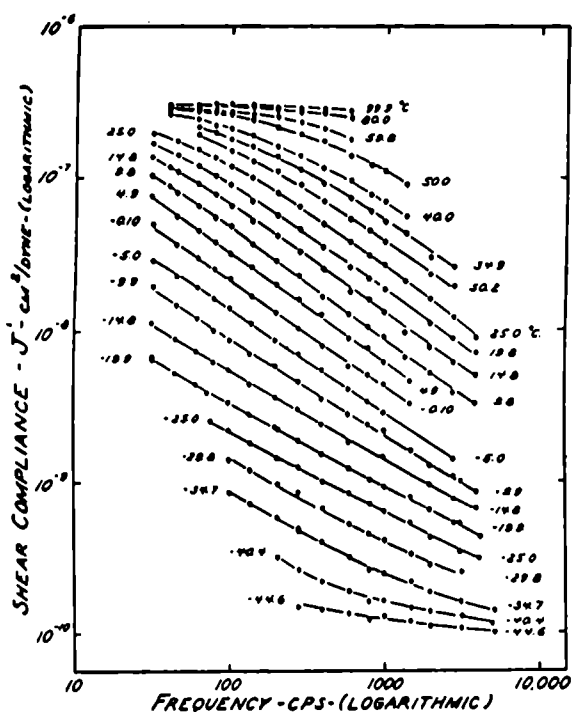


Figura II.1: Variación de la parte real de la adaptabilidad de corte, J' , con la frecuencia para el poli-isobutileno a las temperaturas indicadas [9].

En un trabajo posterior [10], las curvas individuales fueron superpuestas empleando el método de las variables reducidas. Así se construyeron las curvas maestras de la parte real e imaginaria de la adaptabilidad dinámica, las cuales se extienden sobre nueve órdenes de magnitud, tal como se muestra en la Fig. II.2 para J'_p ¹. A partir de estas curvas maestras se calcularon las componentes real e imaginaria del módulo dinámico y se determinaron, mediante métodos aproximados las funciones de distribución de los tiempos de relajación y retardo que se representan en la Fig. II.3.

Por su parte, Tobolsky y colaboradores [11]–[14] realizaron varios trabajos sobre la relajación de tensiones del PIB obteniendo la curva maestra $\log E(t)$ versus $\log t$ a partir

¹El subíndice p indica que J' es una variable reducida.

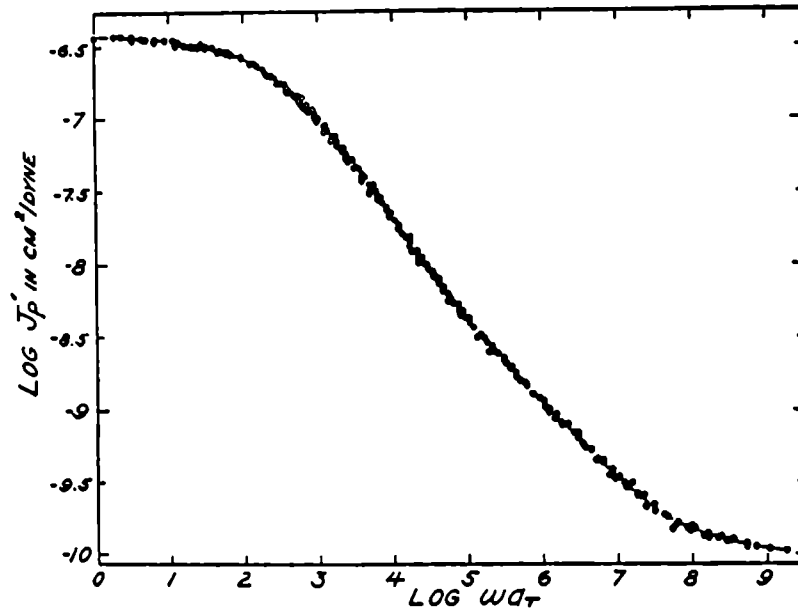


Figura II.2: Parte real de la adaptabilidad dinámica del PIB reducida a 298 K, en función de la frecuencia reducida, ωa_T . [10].

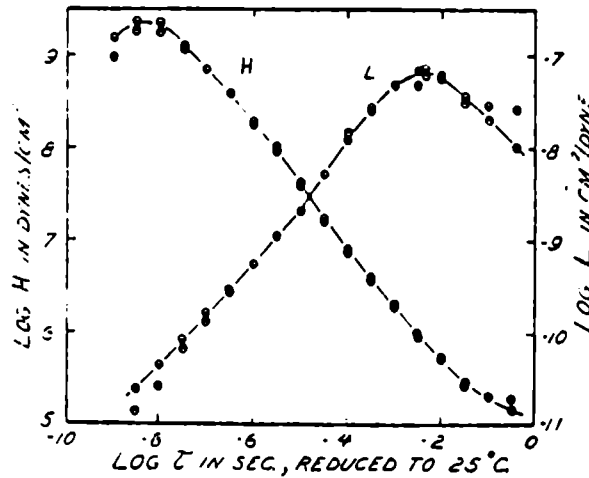


Figura II.3: Funciones de distribución de los tiempos de relajación (H) y retardo (L), representadas logarítmicamente, reducidas a 298 K.

de los datos medidos a varias temperaturas. Calcularon el espectro de relajación aproximado [14] y propusieron una distribución ideal que consistía en un espectro trapezoidal para la zona de transición y uno rectangular en la región del comportamiento tipo-goma. Además, compararon los resultados obtenidos a partir de las experiencias cuasiestáticas y dinámicas en el PIB, en particular, las curvas maestras del módulo de relajación $E(t)$ con la del módulo dinámico $E'(\omega = t^{-1})$, tal como lo muestra la Fig. II.4.

En particular, Catsiff y Tobolsky [15] observaron que, en la zona de transición, el módulo de relajación era mayor que el módulo E' evaluado en $\omega = t^{-1}$, contrariamente

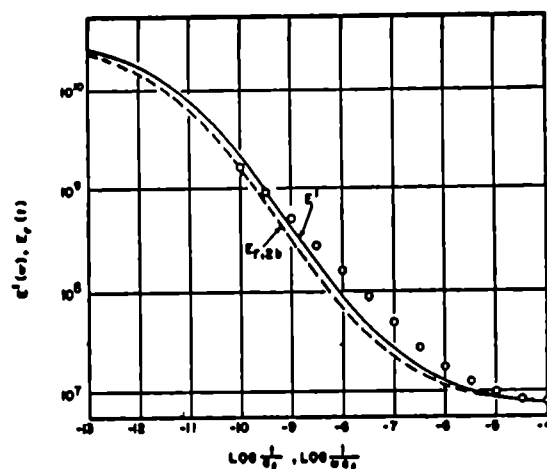


Figura II.4: Comparación de la curva maestra del módulo de relajación (o) con la del módulo dinámico E' (—). La línea punteada corresponde al módulo de relajación obtenido a partir del espectro determinado a segundo orden [15].

a lo que surge de la teoría de la viscoelasticidad lineal. Establecieron entonces una “inconsistencia” para las frecuencias intermedias señalando que los puntos de la Fig. II.4 correspondían a la curva maestra de relajación de tensiones que se había obtenido a partir de los datos experimentales aplicando el PSTT sobre el cual afirmaron que “*podrá ser una buena aproximación pero no es un principio absolutamente preciso*”. No conformes con los datos analizados, Catsiff y Tobolsky repitieron sus mediciones de relajación de tensiones en PIB, extendiéndolas a tiempos más cortos para que fuera posible una mejor comparación entre los ensayos dinámicos medidos en la zona de transición [16]. Empleando el factor T_s/T , redujeron los módulos de relajación y construyeron la curva maestra correspondiente a $T_s = 298K$. A partir de esta curva, mediante métodos aproximados calcularon el espectro de relajación y las funciones dinámicas G' , G'' y $\tan \phi$ que fueron comparadas con los valores experimentales medidos por Ferry y colaboradores [10] y Philipoff [17]. En efecto, en la Fig. II.5 (a) observaron un buen ajuste de los datos de la componente real del módulo dinámico, mientras que para la componente imaginaria representada en la Fig. II.5 (b) obtuvieron mayores diferencias cerca del pico. Sin embargo, determinaron una “*discrepancia*” aún más importante al considerar la representación de la $\tan \phi$ ilustrada en la Fig. II.5 (c) ya que la gran dispersión de los datos en la zona del pico directamente les impedía definir una curva maestra. Por otra parte, compararon los pasos de traslación efectuados para empalmar las curvas de relajación de tensiones con aquellos determinados por Ferry y colaboradores [10], obteniendo valores diferentes para las curvas medidas cerca de la transición vítrea, lo cual constituía otra inconsistencia del PSTT.

Debido a las diferencias en los pasos de traslación correspondientes a las distintas

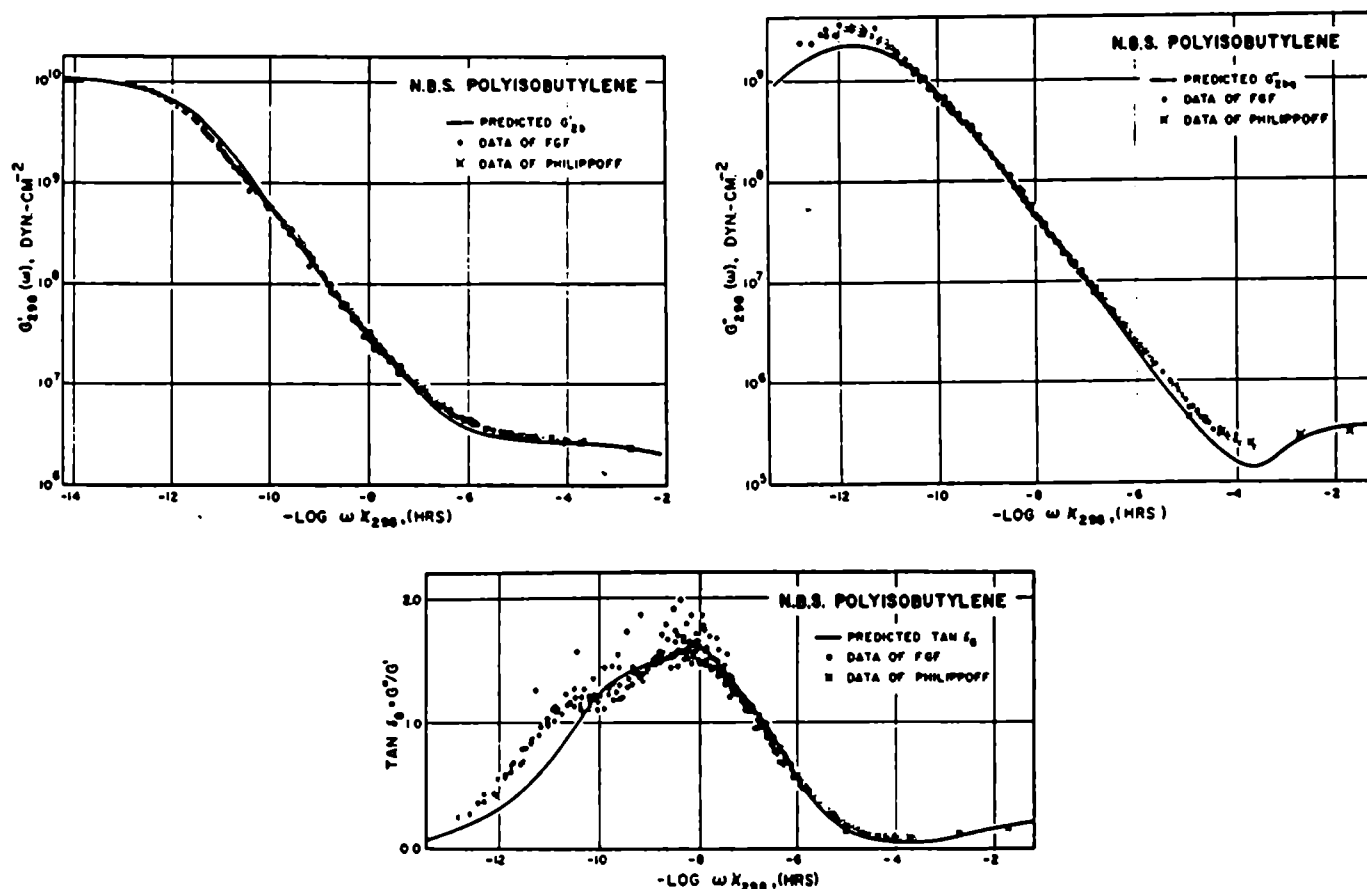


Figura II.5: Puntos experimentales medidos en PIB comparados con las curvas obtenidas a partir del espectro de relajación determinado a segundo orden para: (a) la componente real del módulo dinámico de corte; (b) la componente imaginaria y (c) la tangente de pérdida [16].

propiedades mecánicas, Williams y otros investigadores [18] realizaron un estudio que comprendió no sólo a polímeros amorfos sino también a polímeros en solución, vidrios inorgánicos y líquidos orgánicos que vitrifican. Consideraron mediciones de viscosidad y de propiedades mecánicas y eléctricas realizadas a diferentes temperaturas, determinaron los correspondientes pasos de traslación y establecieron la equivalencia entre los valores obtenidos para cada propiedad viscoelástica. También hallaron una relación empírica entre el paso de traslación y la diferencia de las temperaturas de los segmentos superpuestos: la relación WLF, que posteriormente fue interpretada en términos de la teoría de expansión térmica del volumen libre [19,20].

Es decir que, hacia fines de la década del '50, los trabajos sobre comportamiento viscoelástico de polímeros se referían, fundamentalmente a la verificación del PSTT y de la ecuación WLF, a partir de mediciones de las propiedades mecánicas realizadas a diferentes temperaturas. Tal es el caso de las mediciones de la adaptabilidad dinámica del poli(n-octil metacrilato) [21], citadas en la literatura clásica de viscoelasticidad de polímeros

para ejemplificar la validez del PSTT [22]. En efecto, en este trabajo se determinaron las curvas de la adaptabilidad J' medida en función de la frecuencia a varias temperaturas entre 258.9 K y 402.7 K, tal como se indica en la Fig. I.12. Luego, considerando la reducción de variables, construyeron la curva maestra representada en la Fig. I.13 para una temperatura de referencia $T_s = 373$ K. Si bien en la zona de transición se observa una dispersión de los puntos experimentales (aún para una escala de frecuencias muy reducida), esta superposición efectuada gráficamente fue citada como verificación de la equivalencia tiempo-temperatura y de la ecuación WLF [22, cap. 11].

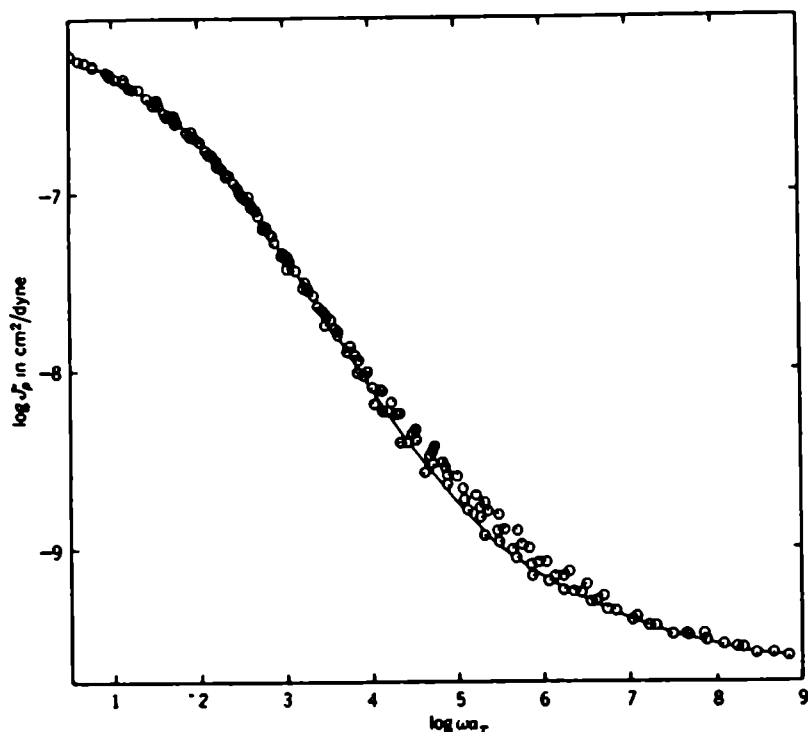


Figura II.6: Curva maestra de la parte real de la adaptabilidad dinámica del poli(n-butil metacrilato), con los pasos de traslación derivados de los datos en la zona de transición [23].

Las anomalías en la aplicación del PSTT, sin embargo, se hicieron mucho más evidentes al considerar las mediciones efectuadas en la zona vítrea de algunos polímeros, en particular los metacrilatos y sus soluciones. Por ejemplo, en 1965 Plazek [23] estudió la adaptabilidad dinámica del poli(n-butil metacrilato) y trató de construir la curva maestra de la adaptabilidad de almacenamiento, J' , empleando variables reducidas y los pasos de traslación determinados por la ec. WLF. Así obtuvo la curva de la Fig. II.6 cuya dispersión de puntos fue explicada en términos de la contribución de dos mecanismos moleculares con distinta dependencia con la temperatura [22, pág. 310]. A pesar de esto, no se descartó la aplicación del PSTT sino que se consideró que la envolvente inferior de la curva de J'_p constituía la curva maestra original debida a los movimientos estructurales mientras que, la diferencia entre los puntos experimentales y esa envolvente daba la evolución de J'

debida a los movimientos laterales de las cadenas. Esta segunda contribución, a su vez, representada en otro diagrama, también verificaba la ec. WLF pero con otras constantes. Ferry, sin embargo, admitió la compleja interpretación de estos datos, al establecer que *“este tratamiento diferencial lleva la exactitud de los datos al límite”* y *“... la naturaleza de los movimientos laterales de las cadenas es aún oscura.”* [22, pág. 312].

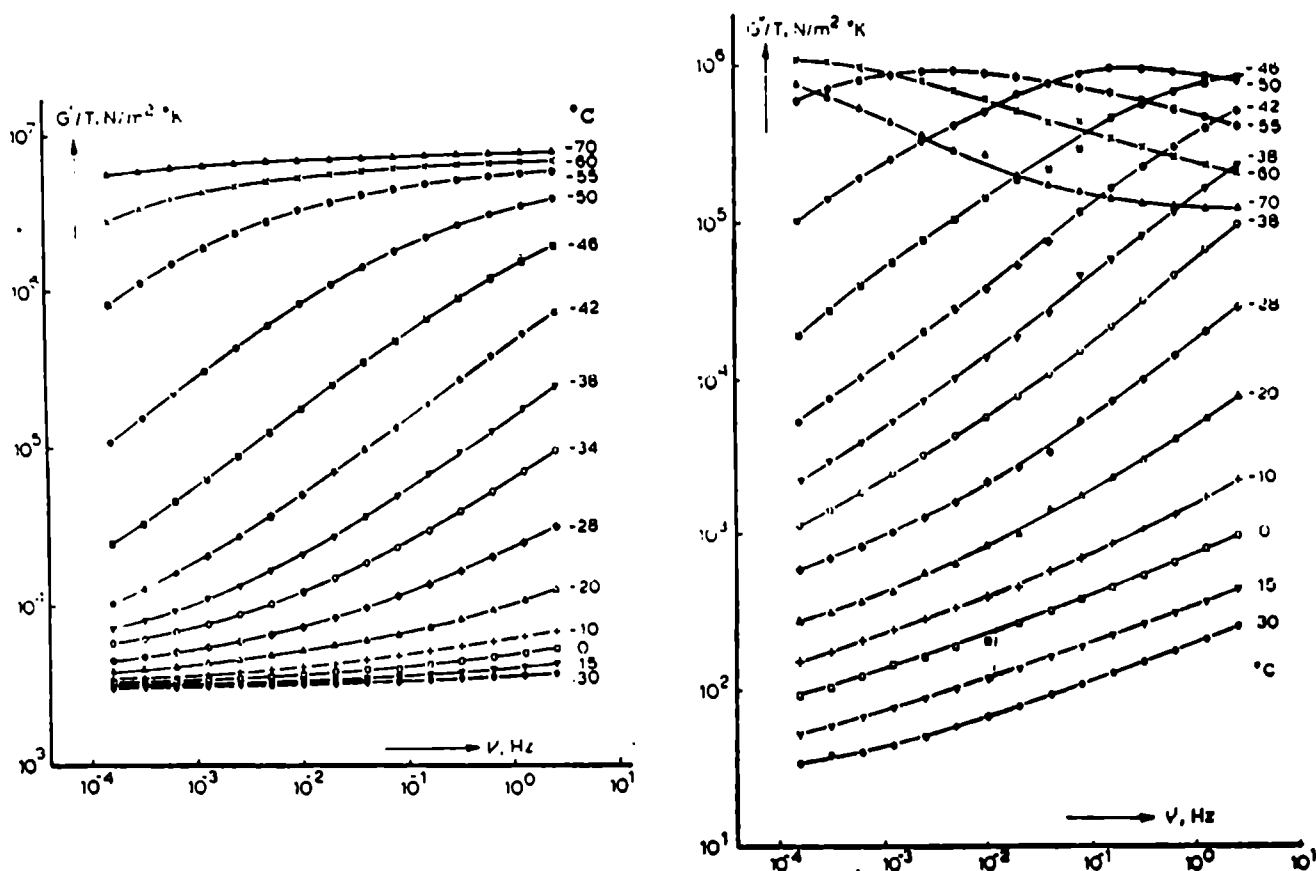


Figura II.7: Componentes real (a) e imaginaria (b) del módulo dinámico divididas por la temperatura absoluta, medidas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas, en goma poliuretano sin reforzante.

Paralelamente al estudio de las propiedades mecánicas, se desarrollaron modelos teóricos sobre la estructura molecular de los polímeros amorfos [24]–[30]. El ajuste de los datos experimentales a través de estos modelos dio lugar a la realización de numerosos trabajos [31]–[34]. Entre ellos, cabe destacar las mediciones de Schwarzl y colaboradores [35] quienes determinaron en forma combinada la adaptabilidad dinámica y de termofluencia de la goma poliuretano a varias temperaturas entre 203 K y 303 K. A partir de estos datos se calcularon las curvas de G'/T y G''/T versus log frecuencia que se representan en la Fig. II.7 y construyeron las correspondientes curvas reducidas ilustradas en la Fig. II.8, cuyos pasos de traslación satisfacen la relación WLF.

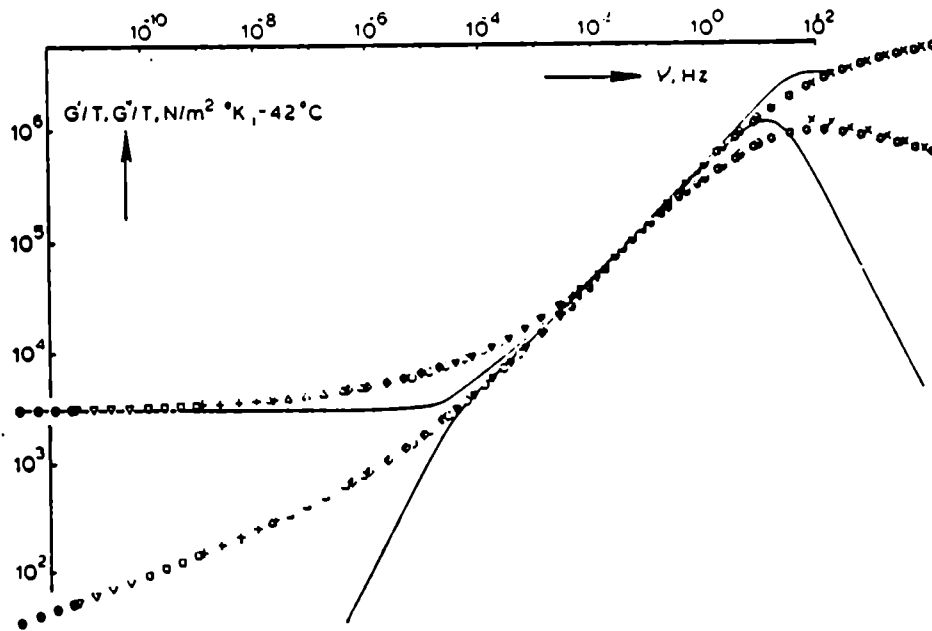


Figura II.8: Curvas maestras de G'/T y G''/T para la goma poliuretano, reducidas a 231 K. Las líneas corresponden al ajuste por el modelo de Rouse.

Trataron de aproximar estas curvas mediante la teoría molecular de Rouse, determinando como parámetro de ajuste el peso molecular promedio de una submolécula entre enlaces entrecruzados ($M_c \cong 2500$). Obtuvieron un buen ajuste para G'/T en la zona media de la transición mientras que el pico experimental de G''/T resultó más ancho que el propuesto por el modelo. Concluyeron entonces que podían aplicar esta teoría molecular en la zona de transición no próxima al estado vítreo aunque observaron que el modelo no incluía los mecanismos disipativos responsables de las mayores diferencias en el ajuste de la curva de G''/T versus frecuencia.

Si bien se siguieron desarrollando modelos teóricos que permitieran una mejor interpretación de la respuesta mecánica de los polímeros amorfos [36]–[39], no fueron muchos los avances respecto a la validez del PSTT y de la relación WLF. En efecto, en 1980 Plazek [40] efectuó mediciones dinámicas en poliacetato de vinilo a partir de las cuales estableció la existencia de dos pares de constantes diferentes para la ecuación WLF según se considerasen los pasos de traslación en la zona de transición o en el plateau del estado tipo-goma [41]. A pesar de haber construido las curvas maestras para el poliacetato de vinilo y el poliestireno, Plazek consideró que: “... dentro del error experimental es posible obtener una superposición aparentemente exitosa pero falaz, por lo que es necesario realizar nuevas experiencias” [42]. Entonces Plazek midió la termofluencia y la recuperación del polipropileno en ensayos de corte entre 254 K y 344 K, y obtuvo los mismos resultados, esto es, dos dependencias distintas de $\log a_T$ con la temperatura [41]. Estableció

entonces que existían dos mecanismos moleculares con distinta energía de activación, cada uno de los cuales determinaba la evolución mecánica del sistema en un cierto intervalo de temperatura.

Esta conclusión acentuaba, una vez más, la necesidad de clarificar la validez del PSTT. Así lo entendieron Meier y otros investigadores [43] que midieron, durante 16 años, la relajación de tensiones de anillos de goma natural y sintética, para compararla con las curvas maestras construidas a partir de mediciones de 16 meses realizadas a varias temperaturas.

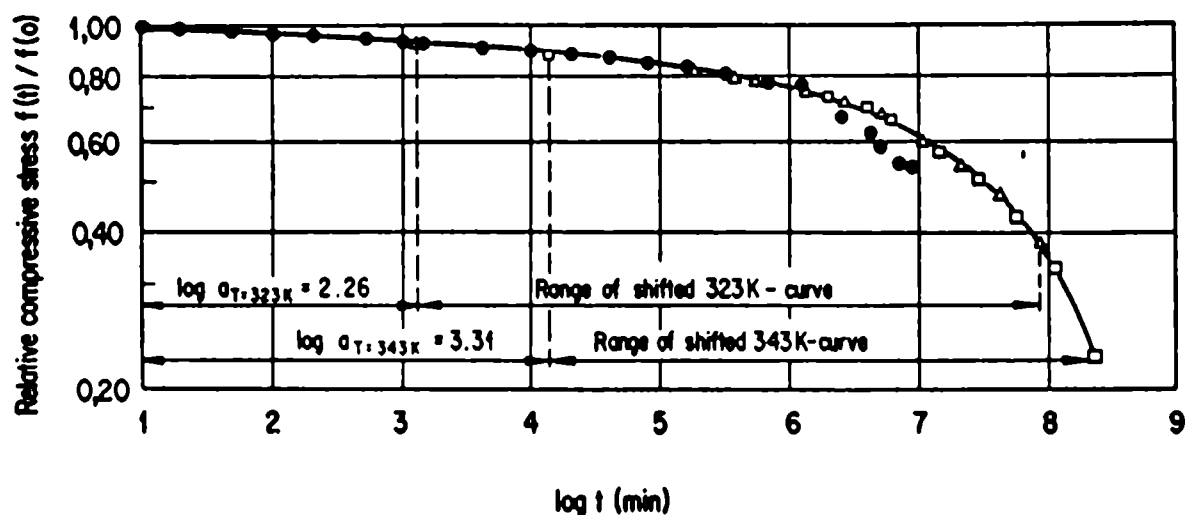


Figura II.9: Curva maestra para la relajación de tensiones de goma sintética (NBR) reducida a $T_s = 293$ K y comparada con mediciones a tiempos largos: \square : datos medidos a 343 K, \triangle : datos medidos a 323 K, \bullet : datos medidos a 293 K durante 16 años [43].

Esta comparación mostró, en primer lugar, que la extrapolación a tiempos muy largos se debía tomar con cuidado ya que los pequeños errores en la determinación de los pasos de traslación podían ser acumulativos. Por otra parte, en el caso de la goma sintética la curva maestra presentaba un decaimiento más lento que la curva medida durante 16 años, es decir, no se ajustaba al PSTT. Explicaron este hecho considerando que, a tiempos cortos, las relajaciones física y química ocurren simultáneamente pero, a tiempos largos la relajación química se acelera y se aparta de la respuesta extrapolada por la curva maestra, tal como se observa en la Fig. II.9. Concluyeron su trabajo estableciendo que: “Los intentos para estudiar la relajación de tensiones a tiempos largos mediante la reducción de variables puede llevar a conclusiones inadecuadas Sin embargo, tales problemas no invalidan la utilización de la curva maestra y la función a_T como una expresión económica de los datos a partir de la cual se pueden predecir propiedades en un amplio rango de tiempos y frecuencias.” Puntualizaron además que: “... los resultados indican que en períodos muy largos (20 a 50 años) se esperan discrepancias debido al dominio de la relajación química” y por otra parte señalaron que: “La interpretación de las curvas maestras basadas en el

comportamiento físico de cada curva individual resulta operacionalmente oscura, ya que esas curvas maestras están abarcando de 400 a 500 años."

En 1987, Cavaille y colaboradores [44] también observaron ciertas discrepancias en la superposición tiempo-temperatura. En efecto, estos autores realizaron mediciones del módulo dinámico de corte de polietileno atáctico monodisperso, en un intervalo de frecuencia de 10^{-5} a 10 Hz, entre 359 K y 374 K. De esos datos resultó que la superposición de las curvas de G' y G'' versus $\log \omega$ no era satisfactoria, efecto que se hacía aún más evidente al considerar las curvas de $\tan \phi$. Además estudiaron los cambios estructurales que se producían en el poliestireno por el aumento de la temperatura de los diferentes ensayos estableciendo un crecimiento de dominios en la microestructura y un aumento de la correlación en el movimiento de los segmentos próximos a los entrecruzamientos. Luego, concluyeron que la variación en la temperatura modificaba los mecanismos responsables de la evolución mecánica y, en consecuencia estos cambios afectaban la verificación del PSTT.

Sin embargo, en 1988 Plazek y otros investigadores [45] realizaron ensayos de termofluencia, en muestras de polibutadieno con entrecruzamientos, a varias temperaturas entre 205 K y 298 K, a partir de los cuales construyeron una curva maestra (extendida sobre más de quince órdenes de magnitud) utilizando desplazamientos horizontales que verificaban la ec. WLF. También calcularon el correspondiente espectro de tiempos de retardo a partir del cual evaluaron la energía de desgarro y la resistencia a rotura de ese material.

También Popelar y colaboradores [46] recientemente emplearon el PSTT para superponer curvas de relajación de tensiones de muestras de polietileno de media y alta densidad (utilizado en cañerías de distribución de gas) determinadas a diferentes temperaturas y velocidades de deformación. Mediante desplazamientos horizontales y verticales construyeron las curvas maestras correspondientes a los diferentes niveles de deformación y, a partir de ellas determinaron parámetros útiles para mejorar el diseño de los tubos (tensión a rotura, tiempo característico de la relajación para un dado nivel de sobrepresión, etc.).

Es decir que en la actualidad la literatura de polímeros presenta dos enfoques del PSTT. Por un lado, si se considera que los mecanismos estructurales dependen de la temperatura, entonces la superposición no tiene asidero. Por otra parte, si mediante desplazamientos de los segmentos individuales se puede construir una curva maestra, ésta resulta una herramienta útil no sólo para describir a los micromecanismos estructurales sino también para determinar parámetros de importancia tecnológica.

II.2 Trabajos previos sobre la determinación e interconversión de espectros

La primera función de distribución empleada en el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales viscoelásticos fue introducida por Wieckert en 1893 [1], basándose en los trabajos de Boltzmann y otros investigadores sobre la teoría fenomenológica de la viscoelasticidad. De acuerdo a esta teoría, revisada y compilada por Leaderman [47] en 1944, un medio viscoelástico lineal posee una estructura compleja constituida por una multiplicidad de mecanismos elementales, cada uno de los cuales se caracteriza por una constante de tiempo propia. En consecuencia, la evolución mecánica del material corresponde al efecto integral de la superposición de las respuestas de los diferentes procesos elementales. Así, las funciones de distribución de los tiempos de relajación y retardo surgieron como nexo entre la propiedad viscoelástica medida y la evolución de los micromecanismos que constituyen el sistema. La teoría fenomenológica también fue empleada, en 1945, por Alfrey y Doty [48] para discutir la correlación entre las diferentes propiedades mecánicas ya que, midiendo solamente una propiedad, trataban de determinar la respuesta del sistema ante cualquier otro tipo de excitación.

Sin embargo fue Gross quien, en 1947, estableció la interrelación entre las diferentes funciones viscoelásticas y los espectros de relajación y retardo [49,50]. En efecto, mediante un complejo desarrollo matemático proporcionó un método analítico para determinar las funciones de distribución a partir de las propiedades mecánicas. Asimismo obtuvo las fórmulas generales de la interconversión de espectros, vinculando las mediciones realizadas a amplitud de tensión constante, con aquellas efectuadas a amplitud de deformación constante. El método analítico, sin embargo era prácticamente inaplicable ya que las curvas medidas, por un lado no describían la evolución completa del sistema (no se trataba de una curva maestra sino de una curva individual) , y por otro lado, no era fácil hallar una expresión analítica que aproximara los datos experimentales. Entonces, se buscaron métodos alternativos para calcular los espectros a partir de mediciones cuasiestáticas y dinámicas.

Ya en 1941, Fuoss y Kirkwood [51] habían desarrollado un método muy interesante para determinar el espectro de relajación a partir de mediciones dieléctricas y Simha [52] se basó en ese trabajo para deducir el espectro correspondiente a una curva de termofluencia. Subyacía, sin embargo, el hecho de que para conocer la evolución de todos los mecanismos que constituyen un polímero se debían efectuar mediciones sobre muchos órdenes de magnitud en la escala de tiempo o frecuencia. Por ello, recién a comienzos de la década del '50, a partir de las curvas maestras construidas conforme al PSTT, empezaron a desarrollarse métodos aproximados para determinar los espectros.

Los primeros métodos de aproximación a primer orden se aplicaron a ensayos de relajación de tensiones [53,54] y a mediciones de las propiedades dinámicas [55]–[57]. Consistían esencialmente en identificar a los espectros con las derivadas de las curvas medidas, y permitían obtener buenos ajustes dentro del error experimental.

Al mejorar la precisión de las mediciones, las funciones de distribución pudieron ser determinadas con mayor exactitud. Efectivamente, en 1942, Ferry y Williams [58] desarrollaron un método de aproximación a segundo orden que incluía no sólo a la derivada primera sino también a la derivada segunda de la curva maestra de una dada propiedad mecánica. Como ejemplo de aplicación de este método, cabe citar nuevamente las mediciones dinámicas en PIB realizadas por Ferry y colaboradores, quienes a partir de la curva maestra $\log J'_p$ versus $\log(\omega a_T)$ representada en la Fig. II.2, calcularon el espectro de retardo L a segundo orden. Basándose en la interrelación de las propiedades viscoelásticas de un medio lineal, de la curva maestra de la adaptabilidad dinámica calcularon los módulos dinámicos y, a través de sus derivadas, determinaron el espectro de relajación H , también aproximado a segundo orden. Las funciones de distribución aproximadas L y H se representan en la Fig. II.3. En ella se observa que el espectro de relajación manifiesta su máximo para los procesos caracterizados por tiempos cortos, decreciendo monótonamente hacia los tiempos mayores; por su parte, el espectro de retardo indica una pequeña contribución de los procesos rápidos pero una participación importante de los mecanismos más lentos.

La aproximación del espectro H realizada por Ferry y colaboradores fue comparada con las determinadas a primer y segundo orden a partir de las mediciones del módulo dinámico E' realizadas por Catsiff y Tobolsky [15]. Tal como lo muestra la Fig. II.10, la superposición de estos espectros aproximados resultó satisfactoria garantizando el comportamiento lineal del PIB. Además Tobolsky [14] había sugerido una distribución trapezoidal para explicar el comportamiento de los polímeros en la zona de transición entre los estados vítreo y tipo-goma, la cual también se representa en la Fig. II.10. Las características del espectro trapezoidal fueron corroboradas un año más tarde por la teoría molecular de Rouse [24]. En efecto, Rouse estableció que en la zona de transición, el espectro de relajación debería ser proporcional a $\tau^{-1/2}$ lo que, en un diagrama doble-logarítmico equivalía a una recta de pendiente $-1/2$ como lo había propuesto Tobolsky.

Posteriormente se desarrollaron otros métodos de aproximación como los de Schwarzl y Staverman [59], Okano [60] y Fujita [61] que preveían determinar los espectros a tercer orden y aún a órdenes superiores. Para aplicar estos métodos se debían calcular las derivadas superiores de las curvas experimentales, ya fuera gráficamente o por procesos de diferenciación numérica. Sin embargo, aún hoy es difícil hallar datos experimentales suficientemente precisos como para que las derivadas de tercer orden o aún las superiores reflejen la evolución mecánica del sistema, por lo tanto, los espectros suelen determinarse

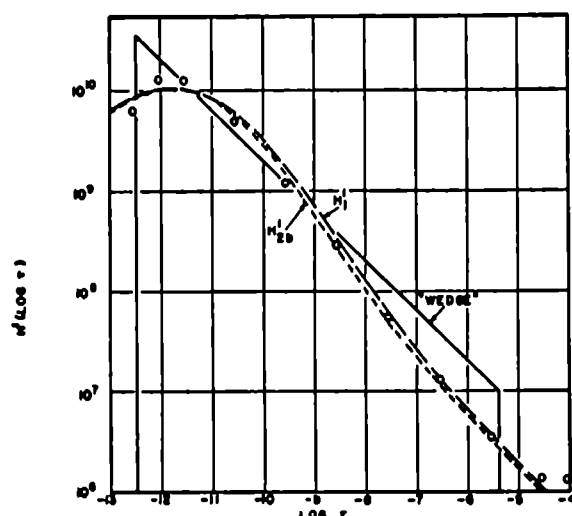


Figura II.10: Espectros de relajación aproximados a primero (H_1') y segundo (H_2') orden, para el PIB basados en mediciones del módulo dinámico E' [15]. Los círculos (o) muestran la aproximación efectuada por Ferry y colaboradores [10] y se comparan con la distribución trapezoidal sugerida por Tobolsky [14].

a segundo orden.

Luego, durante la década del '60, los trabajos referidos al cálculo de las funciones de distribución se orientaron a la optimización de los métodos aproximados según se aplicaran a la componente real o imaginaria de una función dinámica [62] y se establecieron métodos numéricos alternativos [63]–[66] con el fin de conocer, cada vez con mayor precisión, la dependencia funcional del espectro y los parámetros que lo caracterizan.

Aún hoy continúan desarrollándose métodos aproximados para calcular las funciones de distribución. En particular, Honerkamp y Weese [67] propusieron recientemente un método de regularización [68] mediante el cual se puede calcular el espectro de relajación utilizando datos de ensayos cuasiestáticos. Como aplicación consideraron la relajación del módulo de corte del polibutadieno, determinaron el espectro H y, a partir de él calcularon no sólo la expresión de $G(t)$ sino también las de las funciones dinámicas $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, con las cuales lograron un buen ajuste de los datos experimentales.

Otra posibilidad para determinar el espectro correspondiente a una dada función viscoelástica está dada por el método indirecto, que consiste en proponer una cierta dependencia funcional para el espectro y determinar sus parámetros mediante un buen ajuste de la curva medida. Este método fue utilizado por Wieckert [1] que propuso, en forma heurística, una función de distribución para explicar el efecto post-elástico. Posteriormente, Becker y Döring [69, pág. 254], Fuoss y Kirkwood [51], Tobolsky [11,70], Andrews [71,54] y otros investigadores [72]–[74] sugirieron nuevas funciones de distribución, muchas de las cuales fueron compendiadas por Gross [75, págs. 66–68]. Estas distribuciones se de-

terminaron generalmente a través de consideraciones empíricas aunque también las hubo teóricas como en el trabajo de Feltham [76] basado en un modelo estadístico generalizado. En este modelo se efectuaron las siguientes suposiciones:

- En un sólido estable hay una distribución de centros de relajación. Cada uno de estos centros está caracterizado por un tiempo de relajación cuya dependencia con la temperatura es $\tau_i = \tau_{o_i} \exp[\Delta G_i/kT]$ siendo τ_{o_i} un factor pre-exponencial y $\Delta G_i = \Delta \mathcal{H}_i - T\Delta S_i$ donde $\Delta \mathcal{H}_i$ y ΔS_i son la entalpía y la entropía de activación, respectivamente.
- La entalpía de activación es constante para todos los centros, mientras que ΔS_i depende de la forma y dimensiones de cada centro de relajación. Para un segmento de cadena de longitud l_o , la entropía será ΔS_o y para una cadena de longitud l , ΔS_l .
- Siendo p_o la probabilidad definida según la relación de Boltzmann: $\Delta S_o = k \ln p_o$, en primera aproximación se supone que $\Delta S_l = k \ln p_o^{l/l_o}$, es decir que en una cadena no hay acoplamiento entre los l/l_o segmentos que la componen.

Combinando estas hipótesis, Feltham estableció una relación logarítmica entre el tiempo de relajación y la longitud de las cadenas, a las cuales supuso distribuidas según una estadística gaussiana. Luego, los tiempos de relajación quedaban distribuidos según una relación lognormal que fue corroborada experimentalmente por Feltham [76], Jenckel y colaboradores [77,78] y Tobolsky y colaboradores [79], a partir de ensayos mecánicos en goma polisulfonada, poli-metilmelacrilato y otros polímeros. Este espectro lognormal ofrece la ventaja de que, independientemente de lo amplia que sea la campana, la descripción completa de todo el sistema se caracteriza sólo con un parámetro más que los utilizados para la representación del SAE. En efecto, además de los módulos límites, que fijan la intensidad del espectro, y el tiempo medio de la distribución, se requiere solamente el semiancho del espectro. Para determinar estos parámetros a partir de la curva de una dada propiedad mecánica, se debe calcular la correspondiente función viscoelástica para un espectro lognormal cuyos parámetros se modifican hasta lograr el ajuste de la curva experimental. Como estas funciones no pueden expresarse en términos de funciones tabuladas, hasta fines de la década del '50 los parámetros eran calculados con mucho error pero, con el desarrollo de diferentes métodos numéricos este ajuste fue optimizado a través de los trabajos de Nowick y Berry [80] y otros investigadores [81]–[87].

A pesar de haber sido el primer procedimiento matemático desarrollado para calcular espectros, el método analítico fue el último en aplicarse debido a la dificultad para hallar la dependencia analítica de las curvas medidas. En 1971, Smith [88] logró establecer empíricamente la dependencia funcional de las propiedades cuasiestáticas y dinámicas del PIB [9,10,16] aunque no dio una justificación física de la misma.

Posteriormente, Tschoegl [65,66] desarrolló un método general para calcular el espectro aproximado a cualquier orden, a partir de la forma funcional de la propiedad mecánica medida. Este método consistía en hallar un operador diferencial que, aplicado al núcleo de la integral que “conecta” la respuesta mecánica con el espectro, produjera una función de distribución con forma de campana que debía tener un solo máximo y estar normalizada. Los espectros obtenidos por este método se compararon con aquellos determinados a través de otras aproximaciones [58]–[61] y se discutió la elección del más adecuado según los casos.

En la actualidad, se siguen realizando trabajos en los que se proponen nuevas funciones empíricas para aproximar las propiedades cuasiestáticas [89]–[91] y los módulos dinámicos [92,93] de polímeros amorfos y levemente entrecruzados. Sin embargo, todavía no se han desarrollado modelos que expliquen la evolución estructural de las diferentes respuestas mecánicas.

Síntesis

Desde fines del siglo pasado se trató de determinar la estructura molecular de un polímero amorfo a partir del estudio de su comportamiento mecánico. Para ello se efectuaron mediciones de las diferentes propiedades mecánicas (cuasiestáticas y dinámicas) en un amplio intervalo de temperatura en la zona de transición entre los estados vítreo y tipo-goma. Estas mediciones abarcaban entre tres y cuatro décadas de la escala de tiempo o frecuencia, mientras que el módulo o la adaptabilidad variaba alrededor de tres órdenes de magnitud. Entonces, para representar las curvas se eligió un gráfico doble-logarítmico, a partir del cual se estableció empíricamente el principio de superposición tiempo-temperatura. Según este principio, las curvas medidas a distintas temperaturas podían desplazarse horizontalmente hasta formar una curva maestra que resumía el comportamiento del polímero en la zona de transición. Para comprobar la validez de este principio se realizaron numerosas experiencias que, hasta hoy continúan sin dar una verdadera respuesta al interrogante. Hay autores que lo aplican para obtener la curva maestra de una propiedad medida, y corroboran su validez ajustando mediciones de otras propiedades mecánicas. Hay otros investigadores, en cambio que destacan la imposibilidad de empalmar las curvas medidas a las diferentes temperaturas. En lo que respecta a la descripción de los micromecanismos que rigen el comportamiento mecánico de un polímero, a partir de las curvas maestras se trataron de determinar las funciones de distribución de los tiempos característicos de los diferentes procesos. Para ello se desarrollaron los métodos aproximado, indirecto y analítico, obteniéndose espectros que, en algunos casos fueron interpretados por teorías moleculares.

Referencias

1. E. Wieckert, Ann. Physik 50 (1893) 546.
2. P. Kobeko, E. Kuvshinskii y G. Gurevich, Tech. Phys. (URSS) 4 (1937) 622.
3. A. P. Aleksandrov y Yu. S. Lazurkin, Rubber Chem. Technol. 13 (1940) 886; traducido de Zh. Technol. (URSS) 9 (1939) 1249.
4. H. Leaderman, Text. Res. 11 (1941) 171.
5. A. V. Tobolsky y R. D. Andrews, J. Chem. Phys. 13 (1945) 3.
6. J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 3746.
7. J. D. Ferry, E. R. Fitzgerald, L. D. Grandine, Jr. y M. L. Williams, Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 703.
8. R. S. Marvin, National Bureau of Standards Report 2305 (1953); Proceedings of the Second International Congress on Rheology, Academic Press, New York (1954), págs. 156-164.
9. E. R. Fitzgerald, L. G. Grandine, Jr. y J. D. Ferry, J. Appl. Phys. 24 (1953) 650.
10. J. D. Ferry, L. D. Grandine, Jr. y E. R. Fitzgerald, J. Appl. Phys. 24 (1953) 911.
11. A. V. Tobolsky, B. A. Dunell y R. D. Andrews, Textile Research J. 21 (1951) 404.
12. R. D. Andrews y A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci. 7 (1951) 221.
13. A. V. Tobolsky y J. R. Mc Loughlin, J. Polym. Sci. 8 (1952) 543.
14. A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc. 74(1952) 3786.
15. E. Catsiff y A. V. Tobolsky, J. Appl. Phys. 25 (1954) 145.
16. E. Catsiff y A. V. Tobolsky, J. Colloid Sci. 10 (1955) 375.

17. W. Philipoff, 312th Meeting, American Physical Society, Columbus, Ohio (Marzo 22, 1952).
18. M. L. Williams, R. F. Landel y J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3701.
19. T. G. Fox, Jr. y P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2384; J. Appl. Phys. 21 (1950) 581; J. Phys. Chem. 55 (1951) 221; J. Polym. Sci. 14 (1954) 315.
20. F. Bueche, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1850.
21. W. Dannhauser, W. C. Child, Jr. y J. D. Ferry, J. Colloid Sci. 13 (1958) 103.
22. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1980).
23. D. J. Plazek, J. Phys. Chem. 69 (1965) 3840.
24. P. Rouse, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1272.
25. F. Bueche, J. Appl. Phys. 26 (1955) 738; J. Chem Phys. 22 (1954) 603; 25 (1956) 599.
26. B. H. Zimm, J. Chem. Phys. 24 (1956) 269.
27. M. Mooney, J. Polym. Sci. 34 (1959) 599.
28. R. S. Marvin y H. Oser, J. Res. Nat. Bur. Stand., 66B (1962) 171; 67B (1963) 87.
29. R. S. Marvin, *Viscoelasticity - Phenomenological Aspects*, Academic Press, New York (1960).
30. A. J. Chompff y J. A. Duiser, J. Chem. Phys. 45 (1966) 1505.
31. K. Ninomiya, J. D. Ferry y Y. Oyanagi, J. Phys. Chem. 67 (1963) 2297.
32. T. S. Spriggs, Chem. Eng. Sci. 20 (1965) 931.
33. R. A. Dickie y J. D. Ferry, J. Phys. Chem. 70 (1966) 2594.
34. G. C. Berry y T. G. Fox, Adv. Polym, Sci. 5 (1968) 261.
35. F. R. Schwarzl, C. W. van der Wal y H. W. Bree, La Chimica e L'Industria 54 (1972) 51.
36. W. W. Graessley, Adv. Pol. Sci. 16 (1974) 1.
37. D. R. Hansen, M. C. Williams y M. Shen, Macromolecules 9 (1976) 345.

38. S. D. Hong, D. R. Hansen, M. C. Williams y M. Shen, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 15 (1977) 1869.
39. M. Doi y S. F. Edwards, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 74 (1978) 1789, 1802, 1818; 75(1979) 38.
40. D. J. Plazek, Polym. J. 12 (1980) 43.
41. D. J. Plazek, J. Polym. Sci., Polym. phys. ed. 20 (1982) 729.
42. D. L. Plazek y D. J. Plazek, Macromolecules 16 (1983) 1469.
43. U. Meier, J. Kuster y J. F. Mandell, Rubber Chem. Technol. 57 (1984) 254.
44. J. Y. Cavaille, C. Jourdan, J. Perez, L. Monnerie y G. P. Johari, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 25 (1987) 1235.
45. D. J. Plazek, G. F. gu, R. G. Stacer, L. J. Su, E. D. von Meerwal y F. N. Kelley, J. Mater. Sci. 23 (1988) 1289.
46. C. F. Popelar, C. H. Popelar y V. H. Kenner, Polym. Sci. Eng. 30 (1990) 577.
47. H. Leaderman, *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers*, The Textile Foundation, Washington D.C. (1944).
48. T. Alfrey y P. Doty, J. Appl. Phys. 16 (1945) 700.
49. B. Gross, J. Appl. Phys. 18 (1947) 212.
50. B. Gross, J. Appl. Phys. 19 (1948) 257.
51. R. Fuoss y J. C. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 385.
52. R. Simha, J. Appl. Phys. 13 (1942) 201.
53. T. Alfrey, *Mechanical Behavior of High Polymers*, Interscience Publishers, New York (1948).
54. R. D. Andrews, Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 707.
55. D. G. Ivey, B. A. Mrowca y E. J. Guth, J. Appl. Phys. 20 (1949) 486.
56. A. W. Nolle, J. Polym. Sci. 5 (1950) 1.
57. J. D. Ferry, M. F. Johnson y L. D. Grandine, Jr., J. Appl. Phys. 22 (1951) 717.
58. J. D. Ferry y M. L. Williams, J. Colloid Sci. 7 (1952) 347.

59. F. R. Schwarzl y A. J. Staverman, Appl. Sci. Res., Section A, 4 (1953) 127.
60. M. Okano, Busscirov Kenkun 3 (1958) 493.
61. H. Fujita, J. Appl. Phys. 29 (1958) 943.
62. K. Ninomiya y J. D. Ferry, J. Colloid Sci. 14 (1959) 36.
63. I. L. Hopkins, J. Polym. Sci. 50 (1961) 59.
64. I. L. Hopkins, J. Appl. Polym. Sci. 7 (1963) 971.
65. N. W. Tschoegl, Rheol. Acta 10 (1971) 582; 12 (1973) 82.
66. N. W. Tschoegl, *The Theory of Linear Viscoelastic Behavior*, Academic Press, New York (1981).
67. J. Honerkamp y J. Weese, Macromolecules 22 (1989) 4372.
68. L. M. Delves y J. Walsh, *Numerical Solution of Integral Equations*, Clarendon Press, Oxford (1974).
69. R. Becker y W. Döring, *Ferromagnetismus*, Springer-Verlag, Berlin (1939).
70. B. H. Dunell y A. V. Tobolsky, J. Chem. Phys. 17 (1949) 1001.
71. R. D. Andrews, V. Hofman-Bang y A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci. 3 (1948) 669.
72. W. Kuhn, Helv. Chim. Acta 33 (1950) 2057.
73. D. W. Davidson y R. H. Cole, J. Chem. Phys. 19 (1951) 484.
74. F. Buchthal y E. Kaiser, Dan. Biol. Medd. 21, N^o7 (1951).
75. , *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity*, 2^a edición, Hermann. París (1968).
76. P. Feltham, Brit. J. Appl. Phys. 6 (1955) 26.
77. E. Jenckel y J. Fuehles, J. Macromol. Chem. 1 (1943) 203.
78. E. Jenckel y E. Klein, Z. Naturforsch. 7a (1952) 619.
79. A. V. Tobolsky, J. Bischoff y E. Catsiff, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3378.
80. A. S. Nowick y B. S. Berry, IBM J. Res. Develop. 5 (1961) 297.

81. B. S. Berry y W. C. Pritchett, *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. 2, Ed. B. Cantor, The Metals Society, Londres (1978), pág. 21.
82. J. R. Cost, J. Appl. Phys. 54 (1983) 2137.
83. B. S. Berry y W. C. Pritchett, Phys. Stat. Sol. (b) 144 (1987) 375.
84. F. Povoletto y Érida B. Hermida, Phys. Stat. Sol. (b) 151 (1989) 71.
85. F. Povoletto, Res Mechanica 31 (1990) 343.
86. F. Povoletto, remitido a J. Mater. Sci.
87. F. Povoletto y C. L. Matteo, Il Nuovo Cimento, en impresión.
88. T. L. Smith, J. Polym. Sci.: Part C, 35 (1971) 39.
89. S. Matsuoka, Polym. J. 17 (1985) 321.
90. T. S. Chow, J. Polym. Sci.: Part B, 25 (1987) 137.
91. T. S. Chow, Mater. Res. Symp. Proc. 79 (1987) 345.
92. T. S. Chow, Polymer 29 (1988) 1447.
93. N. Link, S. Bauer y B. Ploss, J. Appl. Phys. 69 (1991) 2759.

Capítulo III

Resultados

III.1 La superposición tiempo-temperatura

III.1.1 La validez del principio de superposición

Como se ha señalado en la Introducción, de acuerdo al principio de superposición tiempo-temperatura (PSTT), una dada propiedad mecánica medida a tiempos cortos debería ser igual a la misma propiedad medida a tiempos más largos, a una temperatura menor. Para analizar la aplicabilidad de este principio se consideran mediciones de propiedades mecánicas de polímeros amorfos que son ejemplos clásicos de la literatura. En primer lugar, las mediciones dinámicas realizadas por Schwarzl y colaboradores en goma poliuretano [1], en segundo lugar, las mediciones de Dannhauser y otros investigadores en poli(n-octil metacrilato) [2], y por último, los ensayos de relajación de tensiones realizados por Moonan y Tschoegl [3]. Estos tres grupos de mediciones se denominarán A, B y C, respectivamente, tal como se resume en la Tabla III.1.

Grupo	Material	Propiedad medida	Referencia
A	goma poliuretano sin reforzante	$\frac{G'}{T}$	[1]
B	poli(n-octil metacrilato)	$J'_p = J' \frac{\rho T}{\rho_0 T_0}$	[2]
C	goma estireno-butadieno	$G_p = G \frac{\rho_0 T_0}{\rho T}$	[3]

Tabla III.1: Mediciones clásicas de la literatura de polímeros, empleadas para analizar la validez del PSTT.

En el primer trabajo se presentan las curvas $\log(G'/T)$ versus $\log(\text{frecuencia})$ medidas a varias temperaturas entre 203 K y 303 K, las cuales se ilustran en la Fig. II.7. El conjunto de curvas B, referido por Ferry como ejemplo clásico de la validez del PSTT, corresponde a

la parte real de la adaptabilidad dinámica reducida, J'_p , medida en función de la frecuencia para varias temperaturas, como se indica en la Fig. I.12. El grupo C, por su parte, está constituido por curvas de la relajación del módulo de corte de la goma estireno-butadieno medido a varias temperaturas entre 209 K y 303 K, las que se representan en la Fig. III.1.

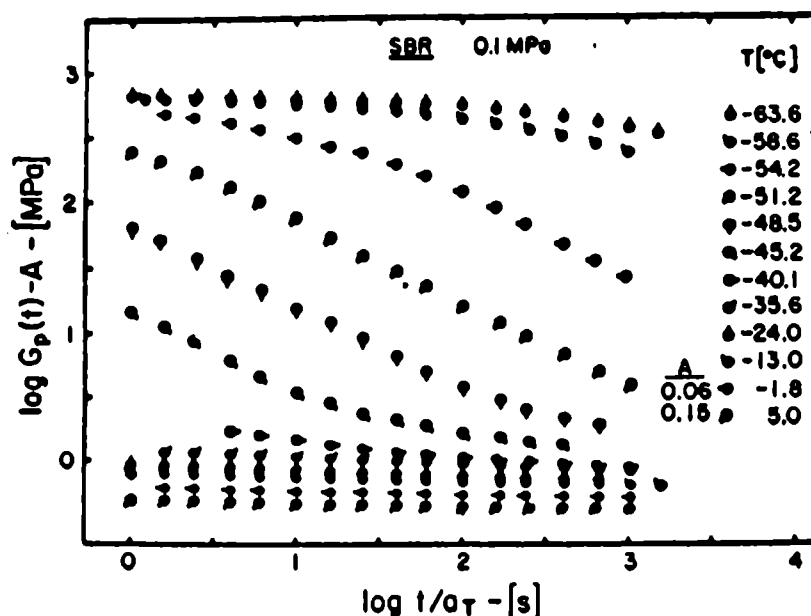


Figura III.1: Relajación del módulo de corte de la goma estireno-butadieno (SBR) a las temperaturas indicadas y a presión atmosférica. El desplazamiento vertical A se efectuó para separar la representación de los puntos experimentales.

Las curvas maestras correspondientes a los conjuntos A y B fueron construidas en las referencias originales [1,2] y se reproducen en las Figs. II.8 y I.13, respectivamente. Se debe señalar, sin embargo, que considerando las temperaturas de referencia y los pasos de traslación dados en los artículos originales, el ajuste de las curvas individuales no es suficientemente bueno como para verificar el PSTT.

En efecto, las Figs. III.2 y III.3 detallan porciones de las curvas maestras de los conjuntos A y B, respectivamente, donde se observan las diferencias en el empalme de los segmentos individuales que fueron trasladados según los desplazamientos propuestos en [1,2]. Estas diferencias, que exceden el error experimental, evidencian claramente una superposición parcial de las curvas; en consecuencia, el PSTT no es rigurosamente válido.

Efectivamente, una vez que se elige una curva individual como referencia, el empalme con otro segmento permite considerar varios pasos de traslación según se optimice la superposición con el comienzo, el centro o la porción final de la curva elegida como referencia. Luego, el paso de traslación es una especie de "promedio gráfico" de los desplazamientos que se efectuarían para lograr superposiciones locales óptimas entre dos segmentos. Este

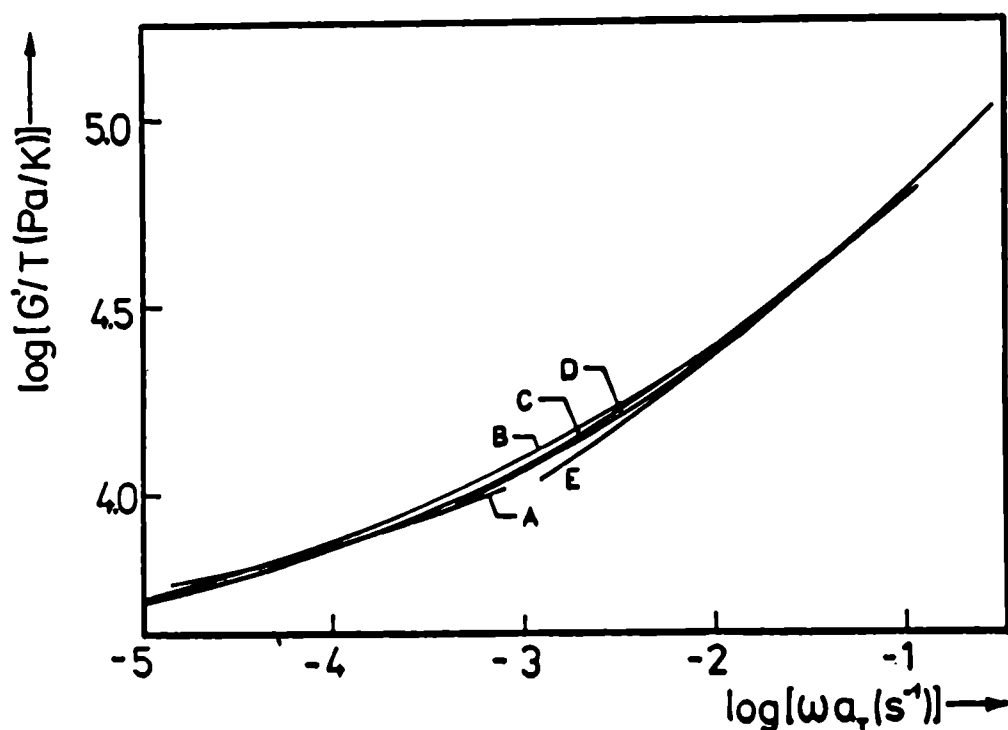


Figura III.2: Ampliación de parte de la curva maestra del grupo A [1]; las temperaturas de los segmentos representados son: A=253 K; B=245 K; C=239 K; D=235 K; E=231 K= T_g .

ajuste parcial, determinado subjetivamente, ya había sido descrito por Ferry [4, págs. 309–312] al emplear la reducción de variables en mediciones de propiedades mecánicas de varios metacrilatos.

Dentro del error experimental, sin embargo, hay materiales poliméricos cuyas propiedades viscoelásticas proveen, una curva maestra bastante buena. Tal es el caso de las mediciones del grupo C, que mediante un buen empalme de los diferentes segmentos individuales, permiten construir la curva maestra representada en la Fig. III.4.

Ahora bien, si los segmentos individuales desplazados en una dada dirección se ajustan uniformemente a una curva maestra, entonces deben satisfacer ciertas condiciones de traslación. Estas condiciones, que fueron empleadas para desarrollar un formalismo matemático que describiera la forma general de una familia de curvas que admiten una traslación [5,6], se resumen en el Apéndice E. En particular, dicho formalismo establece que las derivadas de dos segmentos que se superponen mediante una traslación horizontal deben coincidir cuando se desplazan según los mismos pasos de traslación. Entonces, para analizar la validez del PSTT en los conjuntos de curvas A, B y C, se calculan las derivadas de cada segmento individual y luego se desplazan horizontalmente según los correspondientes pasos de traslación propuestos en los respectivos artículos originales. Las derivadas trasladadas se representan en las Figs. III.5, III.6 y III.7 para las mediciones A, B y C, respectivamente. En estas figuras se observa claramente que las derivadas de

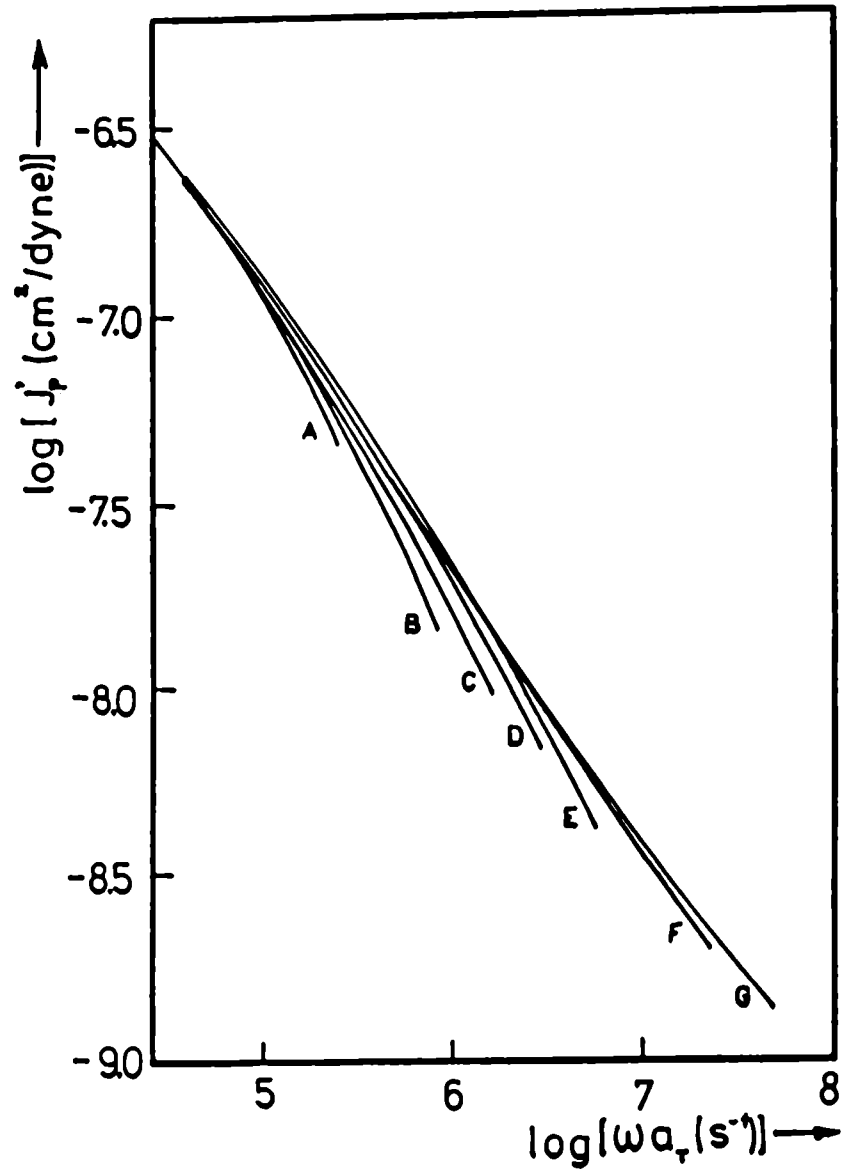


Figura III.3: Ampliación de parte de la curva maestra del grupo B, cuyos segmentos individuales se caracterizan por las siguientes temperaturas: A=338.6 K; B=332.8 K= T_s ; C=327.4 K; D=323.2 K; E=317.4 K; F=307.2 K; G=303 K [2].

cada conjunto de curvas no se superponen, esto es, no se satisfacen las propiedades de una traslación paralela al eje horizontal. Luego, los segmentos que constituyen la “aparente curva maestra” no pertenecen a la misma familia de curvas, lo que equivale a decir que la superposición tiempo-temperatura no se verifica.

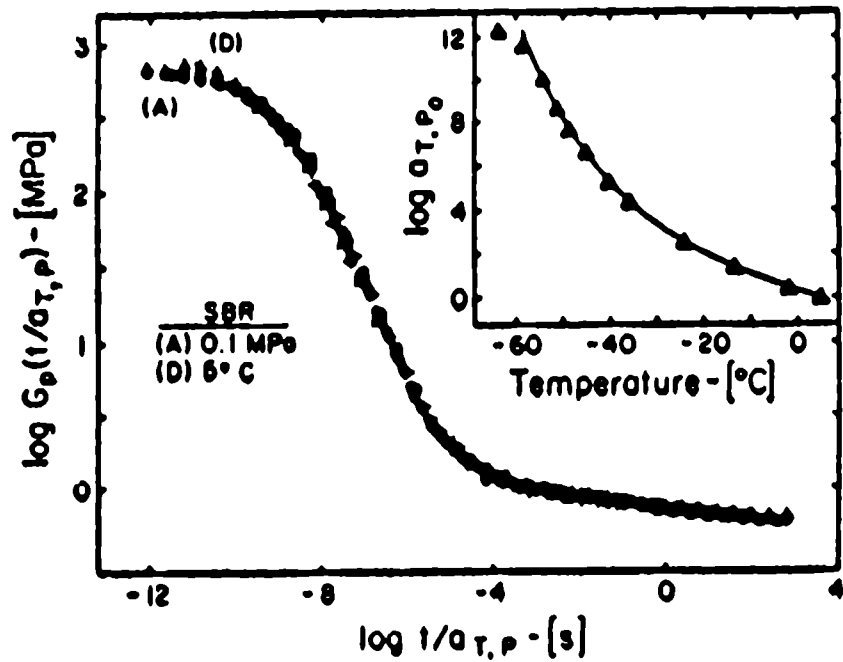


Figura III.4: Curva maestra de la relajación del módulo de corte del SBR, en función del tiempo. Los pasos de traslación se representan en el cuadro superior derecho [3].

III.1.2 Descripción de la pseudo-curva maestra

Si bien se ha demostrado que el PSTT no es rigurosamente válido, las curvas experimentales admiten una aparente superposición que permite construir gráficamente una *seudo-curva maestra*. El carácter artificioso de esta curva puede ilustrarse utilizando un procedimiento basado en las propiedades de un proceso con un único tiempo de relajación, como se detallará a continuación.

En la sección I.2.2 se ha visto que cualquier propiedad mecánica, V , de un medio viscoelástico lineal puede expresarse en términos de la ec. I.40. Ahora bien, de acuerdo al teorema del valor medio de una integral [7, pág.369],

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(u) v(x, u) du = v(x, \tau(x)) \int_{-\infty}^{\infty} D(u) du = B v(x, \tau(x)) \quad (\text{III.1})$$

donde $v(x, \tau(x))$ se evalúa en algún tiempo característico τ que depende de x . Es decir que

$$V(x) = C + B v(x, \tau(x)) \quad (\text{III.2})$$

Esto significa que, para cada x , se puede hallar el tiempo característico de un SAE cuyos módulos límites (dados por las constantes B y C) y cuya propiedad mecánica $V(x)$ sean los mismos que los del sistema polimérico descrito por la función de distribución $D(u)$.

Comparando las ecs. I.40 y III.2 resulta claro que la función $\tau(x)$ brinda la información equivalente al espectro $D(u)$. Además, $\tau(x)$ puede utilizarse para describir matemáticamente la forma en que se construye de la seudo-curva maestra a partir del denominado *procedimiento del único tiempo de relajación*. Para aplicarlo se consideran, en primer

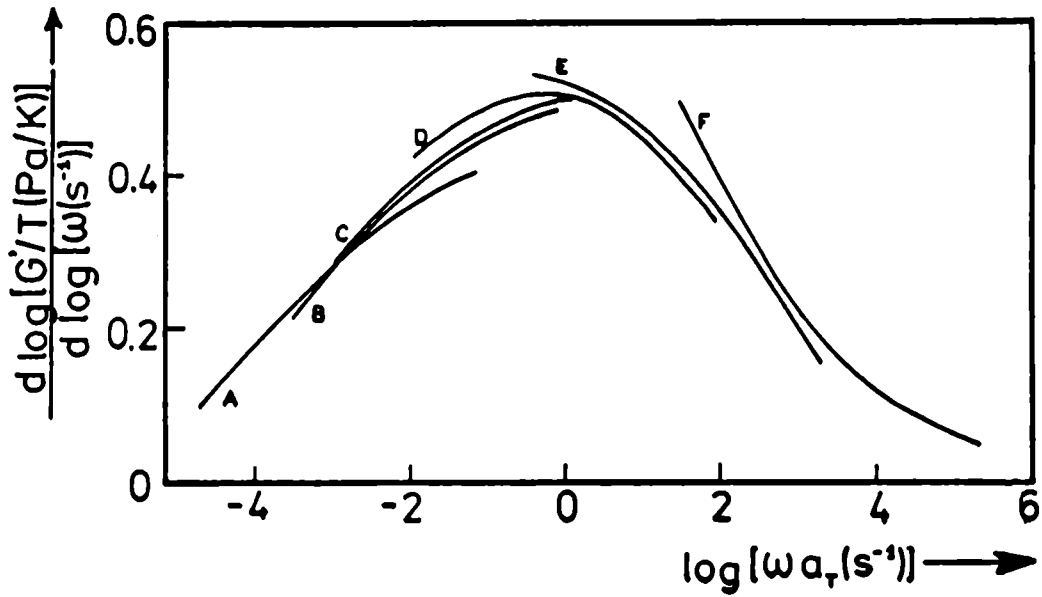


Figura III.5: Derivadas de las curvas del grupo A, desplazadas horizontalmente de acuerdo a los pasos de traslación dados en [1]. Las letras que rotulan las curvas corresponden a las siguientes temperaturas: A=239 K; B=235 K; C=231 K= T_g ; D=227 K; E=223 K; F=218 K.

lugar, las mediciones del grupo A, donde la variable reducida

$$\frac{G'}{T} = \frac{G_e}{T} + \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln \tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (\text{III.3})$$

que tiene la forma de la ec. I.40 y que, de acuerdo a la ec. III.2, puede expresarse como

$$\frac{G'}{T} = \frac{G_e}{T} + \frac{\delta G}{T} \frac{\omega^2 \tau^2(\omega)}{1 + \omega^2 \tau^2(\omega)} \quad (\text{III.4})$$

donde la función $\tau(\omega)$ se determina a partir de los datos experimentales según

$$\tau = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{G' - G_e}{G_g - G'}} \quad (\text{III.5})$$

Ahora bien, el grupo A consiste en un conjunto de mediciones realizadas a varias temperaturas por lo que, para cada temperatura T habrá una función $\tau(\omega)$ diferente. Sin embargo, si se considera una cierta ordenada G'/T , para cada valor de T hay una frecuencia ω y, de acuerdo a la ec. III.5, un tiempo característico τ , es decir que finalmente $\tau = \tau(T)$. Entonces, mediante un cálculo sencillo, la ec III.4 correspondiente a un único proceso de relajación puede escribirse como la función implícita

$$\log \left(\frac{G'}{T} \right) - \log \left\{ \frac{G_e}{T} + \frac{\delta G}{T} \frac{\exp[2(\log \omega + \log \tau(T))]}{1 + \exp[2(\log \omega + \log \tau(T))]} \right\} = 0 \quad (\text{III.6})$$

que tiene la forma de la ec. F.7 del Apéndice F si se considera $x = \log \omega$, $y = \log(G'/T)$, $z = T$ y $h(z) = \log \tau(T)$.

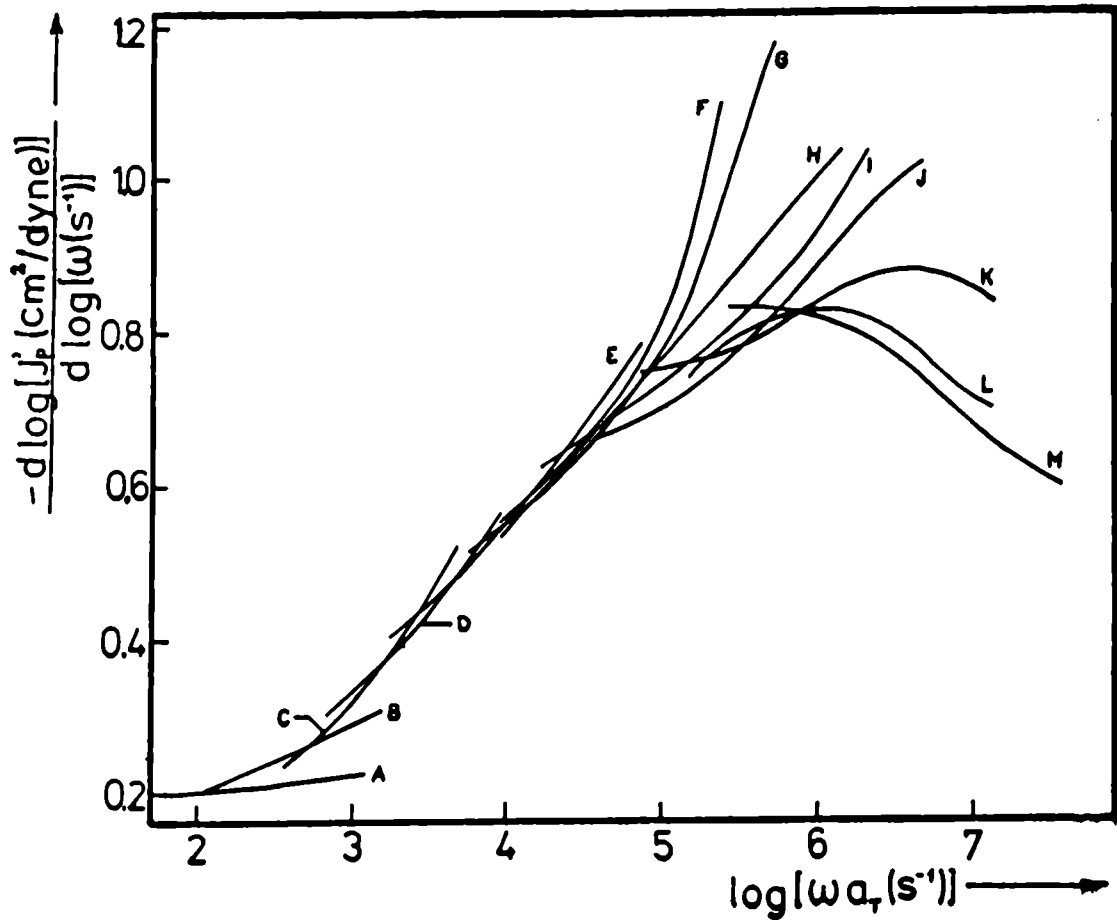


Figura III.6: Derivadas de las curvas del grupo B parametrizadas en las temperaturas: A=382.4 K; B=372.8 K; C=362.4 K; D=353.2 K; E=343.9 K; F=338.6 K; G=332.8 K; H=327.4 K; I=323.2 K; J=317.4 K; K=311.8 K; L=307.2 K; M=303 K. La curva B se toma como referencia y las demás se trasladan según los desplazamientos horizontales dados por Ferry en [4, pág. 274].

La ec. III.6 permite explicar la pseudo-superposición de las curvas individuales. En efecto, las curvas dadas por esta ecuación corresponden a los SAEs cuyas curvas aproximan a los segmentos medidos a las diferentes temperaturas, cerca de la ordenada G'/T . Estas curvas satisfacen las condiciones de traslación, es decir, verifican rigurosamente el PSTT independientemente de la función $\tau(T)$. En consecuencia, los segmentos medidos en el grupo A también verifican una “superposición local” restringida a la región donde estos segmentos se intersecan con las curvas de los SAEs dadas por la ec. III.6.

Por otra parte, si para cada ordenada G'/T se toma una curva como referencia, se pueden calcular los pasos de traslación necesarios para superponer las curvas de los SAEs correspondientes a las temperaturas restantes así como la relación entre dichos pasos de traslación y las diferentes temperaturas de los segmentos superpuestos. Si esta relación

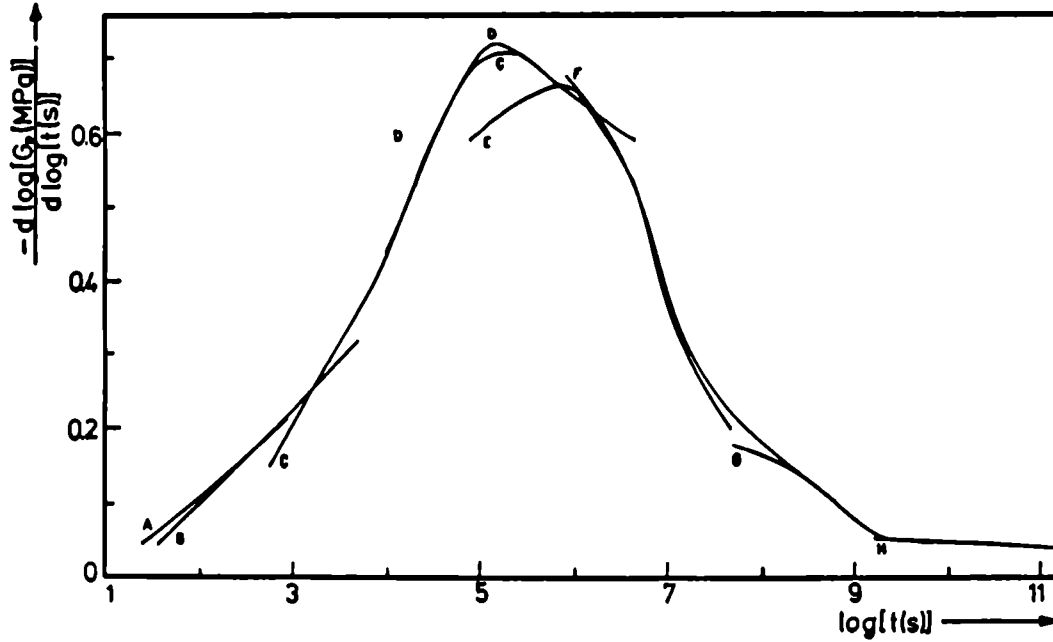


Figura III.7: Derivadas de las curvas del grupo C, medidas a las temperaturas: A=209.4 K; B=214.4 K; C=218.8 K; D=221.8 K; E=224.5 K; F=227.8 K; G=232.9 K; H=237.4 K. La curva A se elige como referencia y las restantes se desplazan según los pasos de traslación dados en [3].

está dada por la ec. WLF entonces, tal como se señalara en la sección I.3.3 el tiempo característico del SAE deberá depender de la temperatura según la ec. VFTH. Utilizando esta función $\tau(T)$ se puede ver que $\log a_T$ es un paso de traslación promedio y, además, se puede determinar una expresión analítica para describir a la pseudo-curva maestra. Efectivamente, a partir de la ec. VFTH se sabe que

$$\log \tau = \log \tau_0 + \frac{\mathcal{H}}{2.303k(T - T_0)} \quad (\text{III.7})$$

donde se supone que, para cada ordenada G'/T , los parámetros \mathcal{H} , T_0 y τ_0 son los mismos para todas las temperaturas ya que el PSTT equivale a suponer que actúa el mismo mecanismo.

Luego, si para cada nivel G'/T se consideran los tiempos característicos calculados a cada temperatura entonces, mediante el método de cuadrados mínimos se pueden determinar la entalpía de activación del proceso y el factor pre-exponencial τ_0 , una vez conocido el valor de T_0 . Esta temperatura, referida en la Tabla III.1.2, es una constante empírica que se calcula mediante la ec. I.56 empleando la temperatura de referencia T_s y la constante C_2 establecida en la construcción gráfica de la curva maestra del grupo A.

Por su parte, la Tabla III.3 consigna, en la primera columna, los niveles de $\log(G'/T)$ donde se efectúa la superposición local y, en la segunda columna, las temperaturas de

Grupo	$T_s(K)$	C_1	$C_2(K)$	$\mathcal{H}(\frac{J}{mol})$	$T_o(K)$
A	231	16.7	68	21.7	163
B	373	7.6	227	33.1	146

Tabla III.2: Temperatura de referencia, T_s , y coeficientes de la ec. WLF obtenidos por la superposición gráfica de las curvas de los grupos A y B [1,2]. Entalpía de activación \mathcal{H} y temperatura empírica T_o determinadas por las ecs. I.55 y I.56.

$\log[(G'/T)(Pa/K)]$	$T(K)$	$T_o = 163 K$		
		$\mathcal{H} (kJ/mol)$	$\log \tau_o$	$C_1(T_s)$
5.93	218; 223; <u>227</u>	20.0	-20.0	15.4
5.44	223; 227; 231; <u>235</u>	24.9	-20.1	19.1
4.34	231; 235; 239; <u>245</u>	21.0	-14.9	16.1
3.80	239; 245; 253; <u>263</u>	25.2	-15.7	19.4
3.61	253; 263; <u>273</u>	24.0	-10.5	18.5

Tabla III.3: Parte real del módulo de corte reducido de la goma poliuretano, temperaturas de los segmentos superpuestos (el valor subrayado corresponde a la curva elegida como referencia), entalpía y tiempo característico de cada mecanismo (ec. III.3)y, coeficiente C_1 de la ec. WLF (ec. I.55).

los segmentos superpuestos (se subraya aquella elegida como referencia). Una vez calculados los tiempos de relajación, a través de la ec. III.5, por el método de cuadrados mínimos se hallan los valores de \mathcal{H} y τ_o indicados en las tercera y cuarta columnas de la Tabla III.3, respectivamente. La última columna de esta tabla corresponde a los valores de la constante C_1 obtenida por la ec. I.55, a partir de \mathcal{H} . Obsérvese que el valor de C_2 es el correspondiente a la superposición gráfica pues fue empleado para calcular T_o .

Tal como se observa en la Tabla III.3 las entalpías, o de manera equivalente, los coeficientes C_1 no son constantes para todos los niveles de G'/T . Entonces, entre dos curvas individuales no puede definirse un único paso de traslación sino que éste depende del valor de la ordenada, es decir que esos segmentos no se superponen rigurosamente. Luego, tal como se realiza al empalmar las curvas individuales, también se puede calcular un *paso de traslación promedio*. Este promedio, que gráficamente resulta del criterio subjetivo impuesto al empalmar las curvas mediante una traslación horizontal rígida se expresa, en el procedimiento del único tiempo de relajación, a través del valor medio del coeficiente C_1 . En efecto, el promedio de los valores de C_1 de la Tabla III.3 es

$\overline{C}_1 = 17.7$, cuya diferencia con el valor determinado por la superposición gráfica (dado en la Tabla III.1.2) es menor al 6%.

En síntesis, la construcción de la pseudo-curva maestra implica considerar una única entalpía de activación para toda la evolución del sistema desde el estado vítreo al tipo-goma. En consecuencia, al imponer la condición de superposición horizontal, la dependencia del tiempo característico del único proceso de relajación τ con la ordenada y se manifiesta sólo a través del factor pre-exponencial τ_o , de modo que

$$\tau(y, T) = \tau_o(y) \exp \left[\frac{\mathcal{H}}{k(T - T_o)} \right] \quad (\text{III.8})$$

En particular, haciendo $T = T_s$ se obtienen los tiempos de relajación de los SAE cuyas curvas intersecan a la curva maestra al nivel de la ordenada y . Debido a la relación biunívoca entre la abscisa $\log \omega$ y la ordenada, dada por la aparente curva maestra, la ec. III.8 evaluada en T_s puede expresarse en términos de la variable ω . Entonces, si se determina la función $\tau(\omega)$, de acuerdo a la ec. III.4 la pseudo-curva maestra del grupo A queda descripta por

$$\frac{G'}{T} = \frac{G_e}{T} + \frac{\delta G}{T} \frac{\omega^2 \tau^2(\omega)}{1 + \omega^2 \tau^2(\omega)} \quad (\text{III.9})$$

Por lo tanto, para hallar la forma analítica de una aparente curva maestra es necesario considerar, para cada ordenada, mediciones a varias temperaturas de modo que los parámetros \mathcal{H} y τ_o , determinados por cuadrados mínimos, sean representativos.

A su vez, tal como se esquematiza en la Fig. III.8, se deben evaluar muchas ordenadas para obtener una buena aproximación de la función $\tau(\omega)$ que establecerá la forma funcional de la pseudo-curva maestra. Teniendo en cuenta estos requisitos, el grupo de curvas A no garantiza una descripción precisa de la curva maestra, ya que se han efectuado mediciones sólo a algunas temperaturas. Luego, para ejemplificar el cálculo de la función $\tau(\omega)$ se consideran las mediciones del grupo B efectuadas en un mayor número de temperaturas aunque, según se ha mostrado, este grupo de curvas tampoco satisface rigurosamente el PSTT. El procedimiento del único tiempo de relajación se aplica a las ordenadas $y^{(i)}$ indicadas en la primera columna de la Tabla III.4. La segunda columna corresponde a las temperaturas a las cuales se calculan los diferentes tiempos característicos que, mediante el método de cuadrados mínimos, conducen a los valores de $\mathcal{H}^{(i)}$, $\tau_o^{(i)}$ y $C_1^{(i)}$ consignados en las últimas columnas de esa tabla.

Tal como sucediera con las curvas del grupo A, la última columna de la Tabla III.4 muestra que los valores de $C_1^{(i)}$ no son constantes, es decir que el paso de traslación entre dos segmentos depende de la ordenada. En consecuencia, la aparente superposición de las curvas sólo se lograría utilizando el valor medio $\overline{C}_1 = 7$, que difiere solamente en un 8% del valor establecido mediante la superposición gráfica.

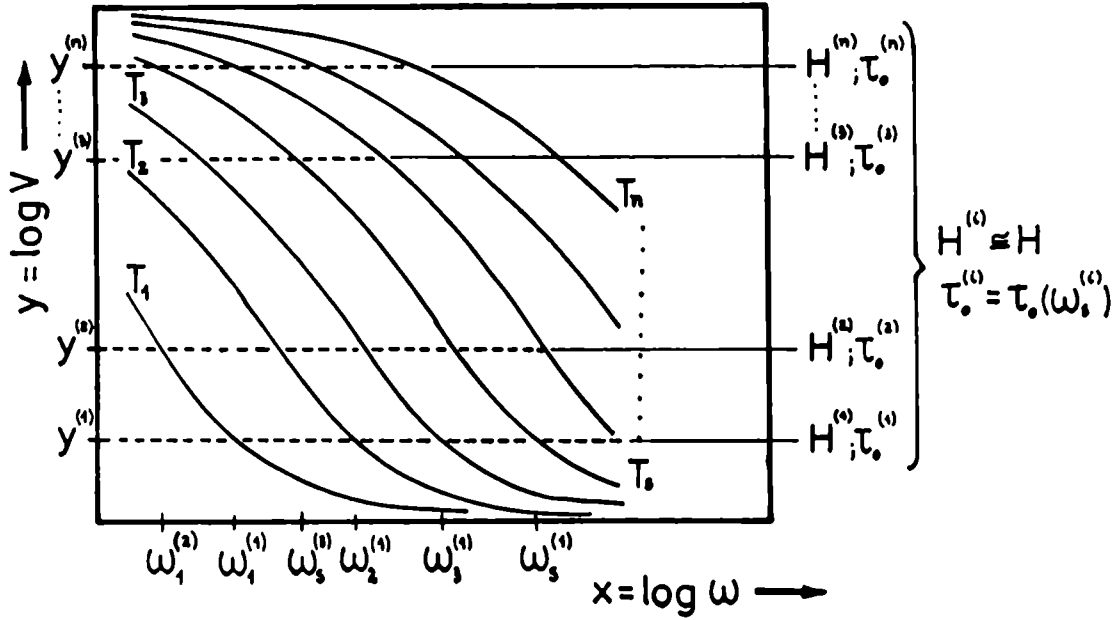


Figura III.8: Esquema del procedimiento de un único tiempo de relajación empleado para construir la aparente curva maestra.

Por otra parte, para hallar la expresión analítica de la pseudo-curva maestra se considera que $\tau^{(i)} = \tau_o^{(i)} \exp [\mathcal{H}^{(i)}/k(T_s - T_o)]$ y una frecuencia $\omega_s^{(i)}$, ambos determinados a la temperatura T_s . Cuando $y^{(i)}$ se incluye en el intervalo de las mediciones realizadas a T_s , la abscisa $\log \omega_s^{(i)}$ se lee directamente del gráfico de la curva individual medida a la temperatura de referencia. En cambio, si el valor $y^{(i)}$ sólo se mide a una temperatura T_j distinta de T_s , entonces la abscisa correspondiente a T_s se calcula según

$$\log \omega_s^{(i)} = \log \omega_j^{(i)} - \frac{C_1^{(i)}(T_j - T_s)}{C_2 + (T_j - T_s)} \quad (\text{III.10})$$

donde $\log \omega_j^{(i)}$ es la abscisa a la temperatura T_j . Cabe señalar que se ha considerado el valor de $C_1^{(i)}$ correspondiente al nivel $y^{(i)}$, aunque no se introduce demasiado error si se utiliza el valor medio $\overline{C_1}$.

Luego, a partir de los puntos $(\log \omega_s^{(i)}, \log \tau^{(i)})$, representados en la Fig. III.9, se trata de establecer la dependencia funcional $\tau(\omega)$. Esta dependencia se logra mediante un ajuste por el método de cuadrados mínimos (con un coeficiente de correlación 0.996), por el cual se establece que

$$\tau(\omega) = B \omega^\alpha \quad (\text{III.11})$$

donde $B = 0.12$ depende de la temperatura de referencia y $\alpha = -0.67$ es una constante. Reemplazando la ec. III.11 en la ec. III.9 se obtiene la forma analítica de la pseudo-curva

$\log J'_p (Pa^{-1})$	$T(K)$	$T_o = 146 K$		
		$\mathcal{H}(kJ/mol)$	$\log \tau_o(s)$	$C_1(T_s)$
-8.23	<u>268</u> ; 273; 277; 283	30.9	-13.6	7.11
-7.98	<u>277</u> ; 283; 288; 293	29.7	-12.8	6.84
-7.65	<u>283</u> ; 288; 293; 298; 303; 307	29.3	-12.1	6.75
-7.34	<u>288</u> ; 293; 298; 303; 307; 312; 317	29.8	-12.0	6.86
-6.78	<u>298</u> ; 303; 307; 312; 317; 323; 327; 333	29.9	-11.6	6.88
-6.28	<u>303</u> ; 307; 312; 317; 323; 327; 333; 339	30.4	-11.4	7.00
-5.98	<u>307</u> ; 312; 317; 323; 327; 333; 339; 344	30.3	-11.3	6.98
-5.50	<u>317</u> ; 323; 327; 333; 339; 344	30.3	-10.9	6.98
-5.23	<u>327</u> ; 333; 339; 344; 353	30.3	-10.5	6.98
-4.98	<u>339</u> ; 344; 353; 362; 373	31.3	-10.5	7.21
-4.75	<u>353</u> ; 362; 373; 382; 393	32.2	-10.2	7.41

Tabla III.4: *Parte real de la adaptabilidad dinámica reducida del poli(n-octil metacrilato), temperaturas de los segmentos superpuestos (el valor subrayado corresponde a la curva elegida como referencia), entalpía y tiempo característico de cada mecanismo y coeficiente C_1 de la ec. WLF, determinados por el procedimiento del único tiempo de relajación aplicado a las curvas del grupo B.*

maestra

$$\frac{G'}{T} = \frac{G_e}{T} + \frac{\delta G}{T} \frac{B^2 \omega^{2(1+\alpha)}}{1 + B^2 \omega^{2(1+\alpha)}} \quad (III.12)$$

que proporciona un buen ajuste de aquella construida por superposición gráfica, tal como lo muestra la Fig. III.10. En consecuencia, el procedimiento del único tiempo de relajación se puede utilizar no sólo para explicar la aparente superposición de las curvas medidas a diferentes temperaturas sino también para describir analíticamente la pseudo-curva maestra.

III.2 La determinación de espectros

III.2.1 Comparación de los espectros obtenidos por diferentes métodos

Conociendo la evolución de una propiedad mecánica (medida en un amplio intervalo de tiempo o frecuencia) y los valores de los módulos o adaptabilidades límites, los espectros pueden determinarse mediante los métodos aproximado, analítico o indirecto. Para

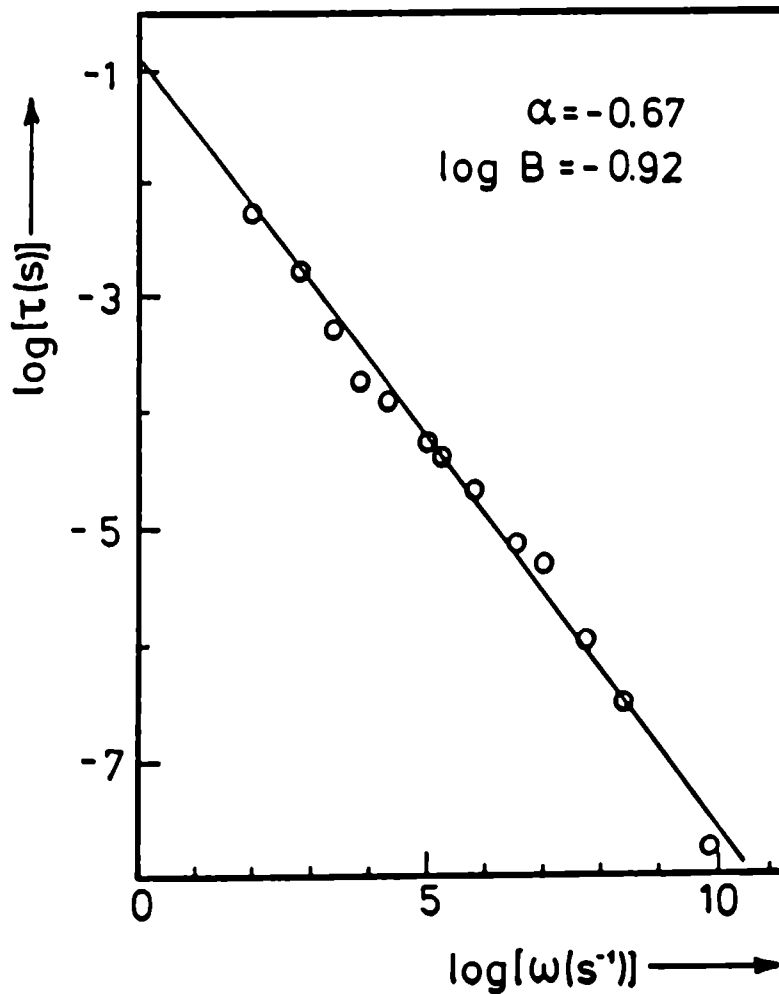


Figura III.9: Tiempo característico $\tau^{(i)}$ del único proceso con el cual se aproxima la curva maestra de la Fig. II.2 en un entorno de la frecuencia $\omega_s^{(i)}$, representado en función de $\omega_s^{(i)}$.

comparar las funciones de distribución obtenidas según cada uno de estos métodos se consideran los datos dinámicos medidos por Ferry y colaboradores en PIB [8]. Tal como se señalara en la sección II.2 del capítulo II, estas mediciones forman parte de un completo estudio del comportamiento viscoelástico de polímeros amorfos que se desarrolló en varios laboratorios de E.E.U.U., usando muestras de PIB suministradas por el National Bureau of Standards. En general, los diferentes trabajos proporcionaron los datos exclusivamente en forma gráfica por lo que cualquier posterior procesamiento de los mismos requería determinar los valores a partir de las curvas, representadas en escala doble-log, introduciendo un error mucho mayor que el experimental. En el trabajo seleccionado, en cambio, se incluye una completa tabla de las componentes real e imaginaria de la adaptabilidad dinámica, medidas en función de la frecuencia a distintas temperaturas, lo cual garantiza una mayor precisión en el cálculo de las funciones de distribución.

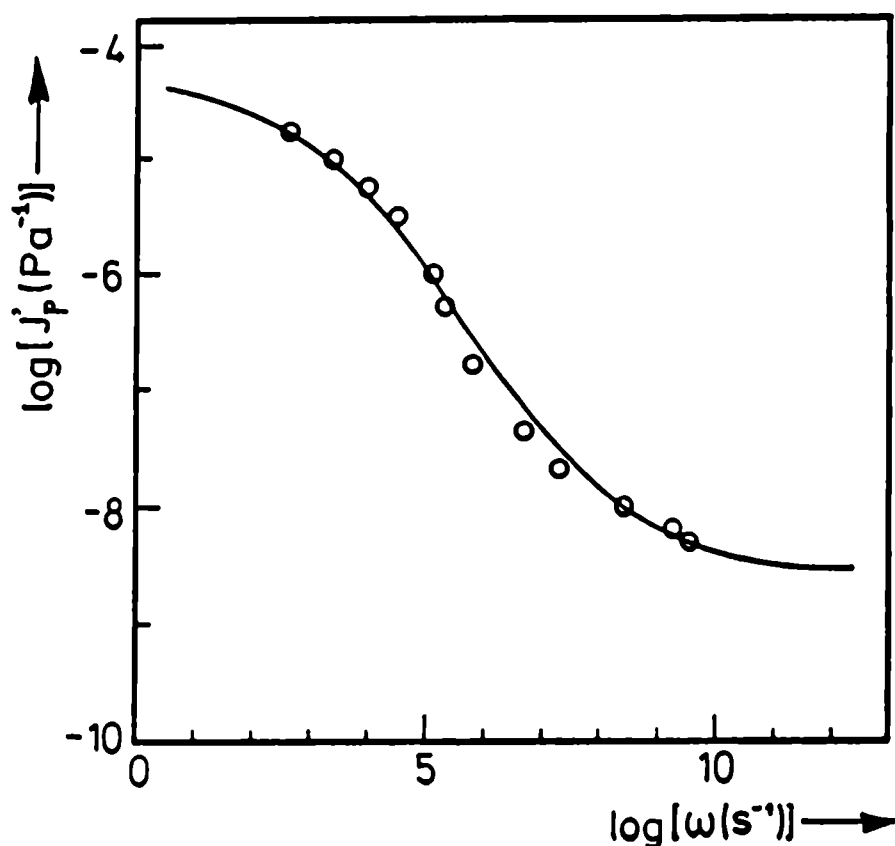


Figura III.10: Curva maestra del poli(n-octil metacrilato determinada por el procedimiento del único tiempo de relajación, comparada con los puntos experimentales desplazados por la superposición gráfica.

En primer lugar se considera la determinación del espectro que realizaron Ferry y otros investigadores [8] mediante el método aproximado. Efectivamente, a partir de las curvas individuales representadas en la Fig. II.1, aplicando el concepto de variable reducida, estos autores construyeron la curva maestra que se muestra en la Fig. II.2 y verificaron la validez de la relación WLF. Luego, empleando el método de Williams-Ferry [9], detallado en el Apéndice C, se determinó el espectro de retardo como la derivada de la curva maestra evaluada en $\omega = \tau^{-1}$. Este espectro aproximado a primer orden se representa en la Fig. III.11 (a) y, cuando se lo integra de acuerdo a la ec. 1.33 conduce a la curva (a) de la Fig. II.2. Volviendo a la función de distribución determinada a primer orden, ésta resulta aproximadamente igual a la determinada por Tobolsky y colaboradores [10,11] mediante ensayos de relajación de tensiones en PIB. Más aún, estos investigadores aproximaron el espectro por una distribución trapezoidal de pendiente 0.5 que luego fuera interpretada por la teoría molecular de Rouse [12] y que se representa en la Fig. II.10 mediante una línea punteada.

Por otra parte, el espectro de retardo también puede calcularse por el método ana-

lítico para lo cual se debe conocer la dependencia funcional de la curva maestra $\log J'_p$ versus $\log \omega$, representada en la Fig. II.2. Tal como se ha visto en la sección anterior, esta dependencia puede establecerse por el procedimiento de un único tiempo de relajación. En efecto, si se consideran los valores de $\log J'_p$ y las correspondientes frecuencias (determinadas directamente a partir de la curva maestra), señalados en la primera y segunda columna de la Tabla III.5, respectivamente, se pueden calcular los tiempos característicos correspondientes a un único proceso de retardo empleando la ecuación

$$J' = J_g + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{III.13})$$

que describe la evolución de la parte real de la adaptabilidad dinámica de un SAE¹. Los tiempos característicos correspondientes a los diferentes valores de J' , se resumen en la tercera columna de la Tabla III.5.

Tabla III.5: Adaptabilidad dinámica J'_p y frecuencia ω de puntos de la curva maestra de la Fig. II.2, intersecados por la curva de un SAE de tiempo característico τ y adaptabilidades límites $J_g = 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ y $J_e = 3.98 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$.

$\log[J'_p(\text{Pa}^{-1})]$	$\log[\omega(\text{s}^{-1})]$	$\log[\tau(\text{s})]$
-5.47	1.18	-1.55
-5.52	1.80	-2.07
-5.66	2.32	-2.39
-5.77	2.66	-2.58
-5.96	3.00	-2.78
-6.11	3.29	-2.97
-6.51	3.84	-3.32
-6.96	4.40	-3.69
-7.21	4.84	-3.94
-7.43	5.18	-4.18
-7.82	5.91	-4.69
-8.10	6.48	-5.09
-8.28	6.84	-5.37
-8.51	7.37	-5.71
-8.72	8.14	-6.34

La representación de los pares $(\log \omega, \log \tau)$ dados por las dos últimas columnas de la tabla pueden ajustarse mediante una regresión lineal con un coeficiente de correlación

¹ Las propiedades del SAE se detallan en el Apéndice A.

$r = -0.9993$; de este modo, la relación $\tau(\omega)$ corresponde a la ec. III.11 con $B = 0.165$ y $\alpha = -0.67$. Entonces, reemplazando la ec. III.11 en la ec. III.13, la dependencia funcional de la curva maestra resulta

$$J'(\omega) = J_g + \frac{\delta J}{1 + B^2 \omega^{2(1+\alpha)}} \quad (\text{III.14})$$

Luego, igualando las ecs. I.33 y III.14 se llega a la ecuación integral

$$\frac{\delta J}{1 + B^2 \omega^{2(1+\alpha)}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\tau) d(\ln \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{III.15})$$

cuya solución permite determinar la función de distribución de los tiempos de retardo. Para resolver esta ecuación integral se consideran los cambios de variables: $x = \omega^{-2}$, $\xi = \tau^{-2}$ y se definen las constantes $\lambda = 2(1 + \alpha)$ y $\omega_o = B^{-1/(1+\alpha)}$, con lo cual la ec. III.15 puede expresarse como

$$\frac{2 \delta J \omega^2}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_o}\right)^\lambda} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\xi^{-1/2}) \xi^{-1} d\xi}{x + \xi} \quad (\text{III.16})$$

Esta ecuación tiene la forma general de la transformación de Stieltjes cuya solución, según se detalla en el Apéndice C, permite expresar al espectro de retardo como

$$L(\tau) = \frac{\delta J}{\pi} \frac{\text{sen}(\lambda\pi/2)}{\cos(\lambda\pi/2) + \cosh(\lambda x)} \quad (\text{III.17})$$

siendo $x = \ln(\omega_o \tau)$. Esta función de distribución es simétrica, está centrada en $x = 0$, esto es, en $\ln \tau = -\ln \omega_o$, y su semiancho a altura mitad es $\arg \cosh[2 + \cos(\lambda\pi/2)]/\lambda$. En particular, con los valores de B y α determinados para el PIB resultan $\ln \omega_o = 2.4$, $\lambda = 0.66$ y un semiancho igual a 2.4. Este espectro “analítico” se representa en la curva (b) de la Fig. III.11 y se compara con el espectro aproximado a primer orden y con el sugerido por Tobolsky y colaboradores.

El espectro aproximado tiene su máximo en $\log \tau_m = -2.4$, es decir que, dentro del error experimental coincide con el máximo determinado por el método analítico. La mayor diferencia entre estos dos espectros, sin embargo, está dada por la falta de simetría de la función aproximada. En efecto, para los tiempos característicos mayores que τ_m el espectro aproximado se trunca, mientras que, para los tiempos menores decrece suavemente, describiendo una forma de distribución que se ha generalizado en la literatura clásica de polímeros al establecer que [4, pág.64]: “En general los procesos rápidos se revelan con más detalle en el espectro de relajación y los procesos lentos, en el espectro de retardo. En consecuencia, es recomendable examinar ambos espectros”. Este predominio de los procesos rápidos cuando se mide un módulo, o de los procesos lentos, al estudiar una adaptabilidad, se contradice con la interconversión de espectros que establece que en

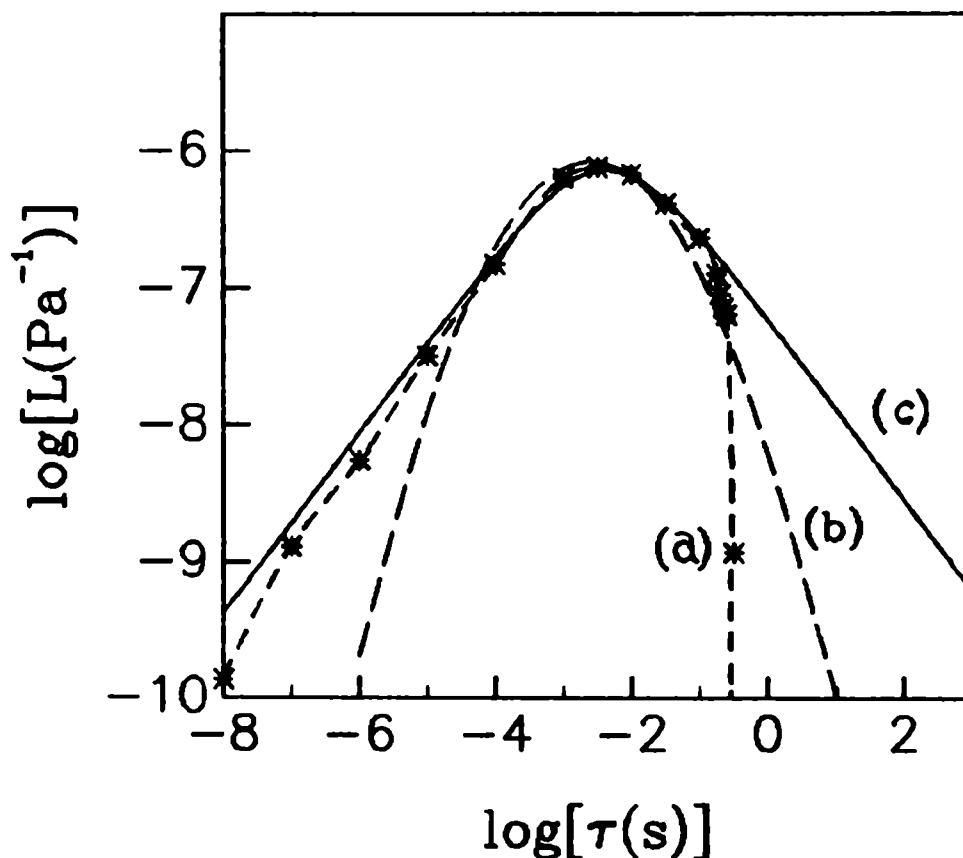


Figura III.11: Representación del espectro de retardo del PIB calculado a partir de la curva maestra $\log J'_p$ versus $\log \omega$ según los métodos: (a) aproximado, (b) analítico y (c) indirecto.

un medio viscoelástico lineal ambas funciones de distribución (de tiempos de relajación y de retardo) proporcionan la misma información. Tobolsky y colaboradores, sin embargo, también enfatizaron la asimetría del espectro de retardo del PIB, al aproximarlos por una distribución trapezoidal con una pendiente igual a 0.5. De esta manera, empleando los métodos aproximado o indirecto, se obtienen dos funciones de distribución que conducen a diferentes interpretaciones físicas.

Para establecer cuál es la verdadera función de distribución y analizar los motivos de la discrepancia en la simetría de los espectros aproximado y analítico, se emplea el método indirecto. De acuerdo a este método se debe proponer un espectro con el que se trata de ajustar la curva maestra determinando los parámetros de la distribución. En los trabajos de Feltham [13] y otros investigadores [14] se plausibiliza la elección de una función de distribución lognormal basándose en la distribución gaussiana de los mecanismos que evolucionan en un polímero. Sin embargo, aún cuando la distribución de mecanismos no fuera gaussiana, las diversas causas que modifican la respuesta mecánica de las estructuras moleculares, conducen a una distribución lognormal de tiempos de relajación. En efecto,

dentro de los factores independientes que afectan el comportamiento mecánico de un polímero amorfo se destacan:

- la distribución del peso molecular de las cadenas [13]; [4, pág.229] y de su microestructura [15].
- la existencia de ramificaciones y sus características [16]–[18].
- la presencia de enlaces entrecruzados [19]–[21], su polifuncionalidad [22]–[24] y la distribución de las longitudes de los segmentos de cadenas entre enlaces consecutivos [21, pág. 180].
- las cadenas pendientes constituidas por extremos de cadenas libres [25].
- la presencia de especies moleculares que no se unen a ningún punto de la red y de cadenas con entrecruzamientos² que no pueden deshacerse debido a los enlaces químicos y que constituyen nuevas ligaduras [26].

Luego, cada estructura molecular que constituye un mecanismo caracterizado por un tiempo de respuesta τ dependerá de cada uno de los agentes que modifican la evolución mecánica del sistema. Si bien todos los agentes actúan simultáneamente, se puede suponer que cada factor contribuye a aumentar en $\delta\tau$ el tiempo que requiere esa estructura para llegar al estado de equilibrio. Por ejemplo, si aumenta el número de entrecruzamientos, la movilidad de las cadenas se reduce y, en consecuencia, aumenta el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Entonces, si ξ_i es una variable que mide la influencia de los entrecruzamientos sobre el tiempo de relajación de la estructura sin entrecruzamientos (τ_{i-1}), el aumento en el tiempo de respuesta resulta

$$\tau_i - \tau_{i-1} = \delta\tau_i = \xi_i \tau_{i-1} \quad (\text{III.18})$$

donde ξ_i es la intensidad o efecto que tiene la causa i -ésima sobre el tiempo característico τ_{i-1} . Por lo tanto, la suma de todas las intensidades, consideradas como variables aleatorias independientes, puede expresarse como

$$\xi_1 + \xi_2 + \cdots + \xi_n = \sum_{i=1}^n \frac{\tau_i - \tau_{i-1}}{\tau_{i-1}} \quad (\text{III.19})$$

siendo τ_0 el instante en el cual se perturba el sistema y $\tau = \tau_n - \tau_0$ el tiempo de relajación que caracteriza a la evolución del sistema una vez evaluados todos los factores que afectan a la estructura molecular. De acuerdo al Teorema Central del Límite [27, pág.246], cualesquiera sean las distribuciones de las variables aleatorias ξ_i , su suma —dada en la

²En inglés: entanglements.

ec. III.19— es asintóticamente normal. Por otra parte, si el incremento del tiempo de relajación con cada factor estructural es pequeño, entonces la ec. III.19 se transforma en

$$\sum_{i=1}^n \xi_i \cong \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad (\text{III.20})$$

Luego, la distribución de $\ln \tau$ es normal, o bien, la distribución de los tiempos característicos de los diferentes procesos mecánicos que actúan es lognormal.

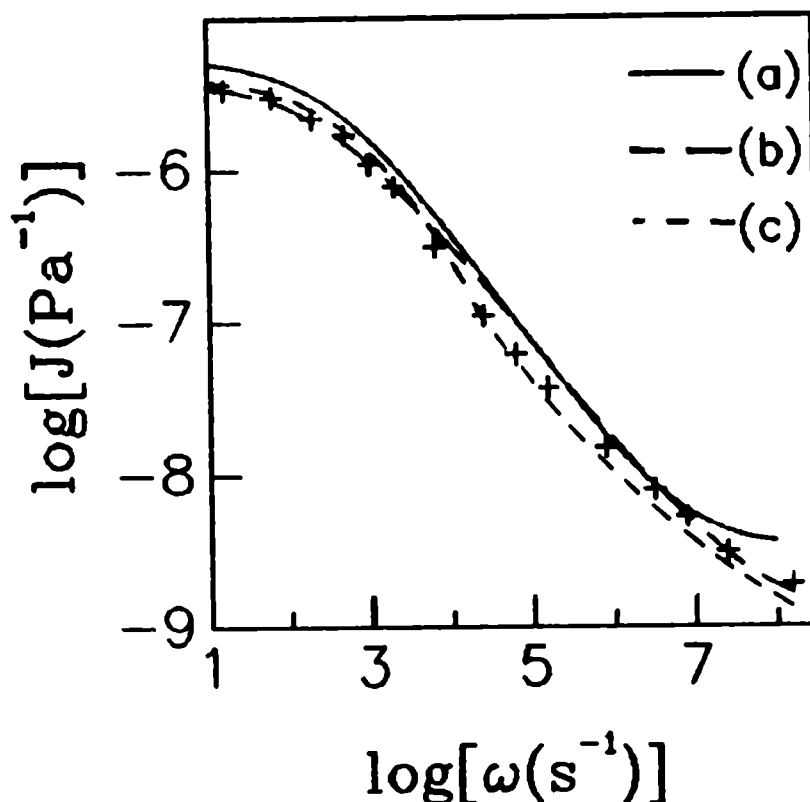


Figura III.12: *Curvas maestras del módulo dinámico del PIB obtenidas a partir de los espectros: (a) aproximado a primer orden; (b) analítico y (c) lognormal. Las cruces muestran la curva maestra construida con los puntos experimentales.*

Una vez fundamentada la elección de la función de distribución lognormal, se trata de ajustar la curva maestra propuesta por Ferry y colaboradores [8] determinando los parámetros β y τ_m . Tal como se representa en la Fig. III.12 (c), se obtiene una buena aproximación para $\log \tau_m = -2.6$ y $\beta = 2.7$. En la Fig. III.11 la distribución caracterizada por estos parámetros se compara con las calculadas por los métodos aproximado y analítico. Se observa que el espectro “analítico” y el lognormal tienen prácticamente el mismo máximo que la curva determinada por la aproximación a primer orden. Sin embargo, tanto la distribución lognormal como la establecida por el método analítico son simétricas, mientras que el espectro determinado a primer orden es asimétrico al punto

de haber sido representado por una distribución trapezoidal con un tiempo de retardo máximo [10,11]. Luego, de la comparación de los espectros resulta una manifiesta discrepancia respecto a la forma y al intervalo de tiempos característicos sobre el cual se extiende la función de distribución. A pesar de esta discrepancia, las curvas maestras calculadas a partir de los tres espectros muestran un buen ajuste a los puntos experimentales como se observa en la representación doble-log de la Fig. III.12. Es decir que la escala doble-logarítmica no es muy sensible al tipo de función de distribución; por lo tanto, para una determinación precisa del espectro debe proponerse otra representación alternativa.

III.2.2 Funciones viscoelásticas normalizadas

Las curvas de las propiedades mecánicas suelen representarse en la escala doble-logarítmica porque en la zona de transición, extendida sobre varias décadas de tiempo o frecuencia, cualquier propiedad varía aproximadamente tres órdenes de magnitud. Sin embargo, pueden considerarse otras representaciones como, por ejemplo, la normalizada. En efecto, si V es una propiedad como la adaptabilidad de termofluencia, el módulo de relajación de tensiones o la parte real de una propiedad dinámica, que evoluciona desde un valor mínimo V_m a un máximo V_M , su valor normalizado es

$$f = \frac{V - V_m}{V_M - V_m} \quad (\text{III.21})$$

Por su parte, si V corresponde a la parte imaginaria de una función dinámica caracterizada por un pico, la función viscoelástica normalizada se define como

$$g = \frac{V}{V_M - V_m} \quad (\text{III.22})$$

Entonces, de acuerdo a la ec. III.21 la función normalizada f varía desde cero cuando $V = V_m$ hasta uno para $V = V_M$, siendo igual a 0.5 para el valor medio $V^* = (V_m + V_M)/2$. Es decir que, en la representación normalizada, el valor medio difiere lo mismo del valor máximo que del mínimo, distribución homogénea de los datos que, sin embargo, no se observa en la representación doble-logarítmica. En efecto, considerando que el cociente V_M/V_m es del orden de 10^3 , la diferencia entre la máxima ordenada $\log(V_M)$ y $\log(V^*)$ se reduce prácticamente a $\log 2 \cong 0.3$. La diferencia entre $\log(V^*)$ y la mínima ordenada $\log(V_m)$, en cambio, es igual a $\log[(V_m + V_M)/2V_m]$ que, en general, es mayor o igual a 2.7. Entonces, en la representación doble-log los valores de V mayores que V^* se agrupan en una pequeña región de ancho $\log 2$, mientras que los valores menores se extienden en casi tres órdenes de magnitud. Esta distribución de los datos lleva a un espectro distorsionado debido a que en la región "comprimada" donde $V^* < V < V_M$ no hay suficiente sensibilidad para determinar las derivadas y, en consecuencia, para

calcular las funciones de distribución aproximadas. En cambio, en el gráfico normalizado los datos se distribuyen proporcionalmente a los valores de las propiedades mecánicas, lo cual constituye una representación sensible a la forma de la función de distribución. Para ilustrar este concepto, conforme al ejemplo analizado en la sección anterior, se considera la parte real de la adaptabilidad dinámica, J' , y la distribución lognormal de tiempos de retardo, L , dada en la ec. I.48. Esta distribución simétrica puede expresarse como

$$L(y) = L_l(y) + L_r(y) \quad (\text{III.23})$$

siendo

$$L_l(y) = \begin{cases} L & \text{si } y \leq 0 \\ 0 & \text{si } y > 0 \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

$$L_r(y) = \begin{cases} 0 & \text{si } y \leq 0 \\ L & \text{si } y > 0 \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

los espectros correspondientes a dos sistemas poliméricos caracterizados por mecanismos rápidos y lentos, respectivamente, cuyas condiciones de normalización son

$$\int_{-\infty}^{\infty} L_{(l,r)}(y) dy = \frac{J_e - J_g}{2} \quad (\text{III.26})$$

Entonces, a partir del espectro de retardo se puede calcular la adaptabilidad J' según la ec. I.33; en particular, para los espectros L_l y L_r se calculan las adaptabilidades

$$J'_{(l,r)}(x) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L_{(l,r)}(y) dy}{1 + \exp[2(x+y)]} \quad (\text{III.27})$$

Cabe observar que en esta ecuación se considera que tanto el sistema caracterizado por L_l como el asociado a L_r tienen la misma adaptabilidad instantánea J_g , con lo cual resulta

$$J'_l + J'_r = J' + J_g \quad (\text{III.28})$$

Las curvas de las adaptabilidades $J'(x)$, $J'_l(x)$ y $J'_r(x)$ ponen de manifiesto las contribuciones de todos los mecanismos de retardo, las de los procesos rápidos y las de los procesos lentos, respectivamente, tal como se muestra en la representación doble-log de la Fig. III.13. En esta figura se observa que para las frecuencias más altas ($x \gg 0$), J' y J'_r coinciden, es decir que la contribución de los procesos lentos es prácticamente despreciable y por ende, los espectros obtenidos a primer orden a partir de J' y J'_r son prácticamente iguales cuando $x \gg 0$. Por su parte, cuando la frecuencia tiende a cero, J' y J'_r son prácticamente paralelas al eje horizontal con una diferencia aproximada a $\log 2$. Entonces los espectros a primer orden derivados de J' y J'_r para los tiempos característicos mucho mayores que τ_m son ambos iguales a cero. En consecuencia, aunque las

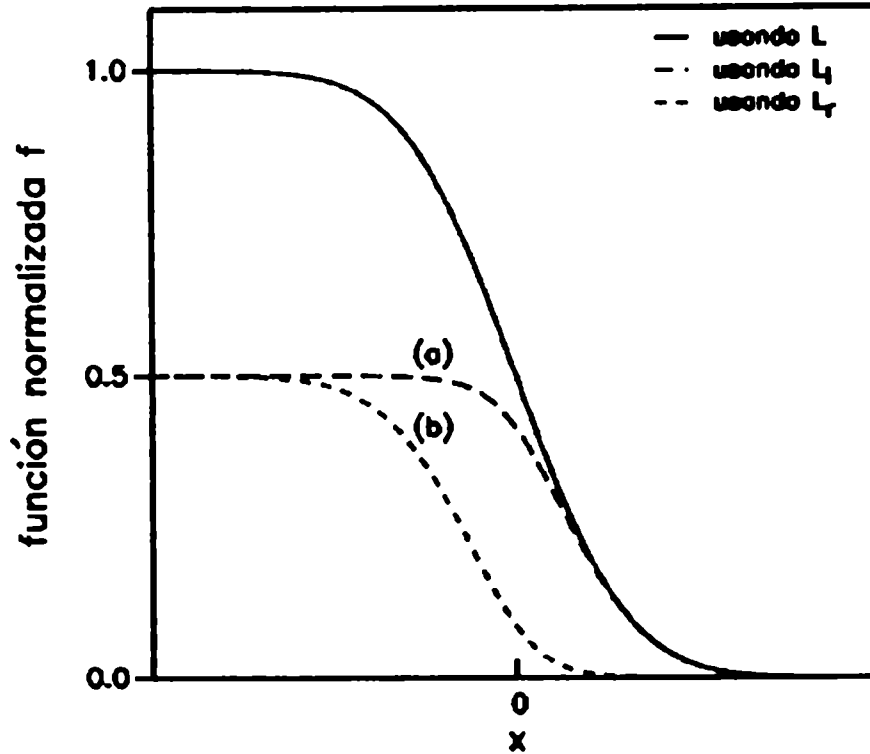


Figura III.13: Representación doble-logarítmica de la componente real de la adaptabilidad dinámica: la línea llena corresponde a J' y las punteadas (a) y (b) a J'_r y J'_l , respectivamente.

adaptabilidades J' y J'_r se han evaluado con el espectro lognormal y su mitad especular izquierda, respectivamente, los espectros aproximados a primer orden resultan iguales. Es decir que la representación doble-logarítmica no es sensible a la diferencia entre L y L_r ya que expande la región donde sólo se manifiestan los mecanismos más rápidos ($\tau \ll \tau_m$) y convierte prácticamente en constantes las porciones de las curvas que evidenciarían la diferencia de los espectros. En efecto, esta diferencia en la respuesta puede observarse si se considera la componente real de la adaptabilidad normalizada. Combinando las ecs. I.33 y III.21 dicha función normalizada resulta

$$f(x) = \frac{1}{J_e - J_g} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(y) dy}{1 + \exp[2(x + y)]} \quad (\text{III.29})$$

Además, las funciones normalizadas parciales f_l y f_r , definidas reemplazando L por L_l y L_r , respectivamente, verifican que

$$f(x) = f_l(x) + f_r(x) \quad (\text{III.30})$$

para todo valor de x . Las funciones f , f_l y f_r representadas en la Fig. III.14 muestran

que cuando $x \ll 0$

$$f_r \cong 0.5 \quad (\text{III.31})$$

y, de acuerdo a la ec. III.30

$$f_l(x) \cong f(x) - 0.5 \quad (\text{III.32})$$

mientras que, para $x \gg 0$

$$f_l \cong 0 \quad (\text{III.33})$$

con lo cual

$$f_r(x) \cong f(x) \quad (\text{III.34})$$

Entonces, la aproximación de L a primer orden permite calcular el espectro de retardo a partir de f según

$$L(y) = - (J_e - J_g) \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=-y} \quad (\text{III.35})$$

Con esta ecuación se obtienen los siguientes espectros aproximados

$$L_r \cong \begin{cases} 0 & \text{si } y \gg 0 \\ L & \text{si } y \ll 0 \end{cases} \quad (\text{III.36})$$

$$L_l \cong \begin{cases} L & \text{si } y \gg 0 \\ 0 & \text{si } y \ll 0 \end{cases} \quad (\text{III.37})$$

Estas expresiones límites coinciden con las definiciones de L_l y L_r dadas en las ecs. III.24 y III.25, respectivamente. Luego, aplicando el método aproximado a primer orden, las curvas normalizadas brindan información genuina sobre la distribución de los tiempos que caracterizan a los mecanismos viscoelásticos. La representación doble-log, en cambio, enmascara la contribución de los procesos lentos ya que para $\tau > \tau_m$ la derivada es prácticamente nula. De la misma manera, el gráfico doble-logarítmico de la componente imaginaria de cualquier propiedad dinámica tampoco da toda la información sobre el espectro. Efectivamente, la Fig. III.15 muestra las curvas de $\log J''(x)$ correspondientes a un único mecanismo y a dos funciones de distribución lognormales de diferente parámetro β . Estas curvas no son muy diferentes y, en consecuencia, el espectro de retardo que en la primera aproximación coincide con la función J'' evaluada en $y = -x$, resulta prácticamente el mismo para las tres curvas.

En cambio, si se considera la representación normalizada de las componentes imaginarias, tal como se muestra en la Fig. III.16, se puede distinguir la forma de cada distribución lognormal debido a las diferencias en altura y en el semiancho de los picos a altura mitad.

La representación normalizada también resulta más conveniente que el gráfico doble-log, cuando se trata de hallar el espectro por el método indirecto. En efecto, en trabajos

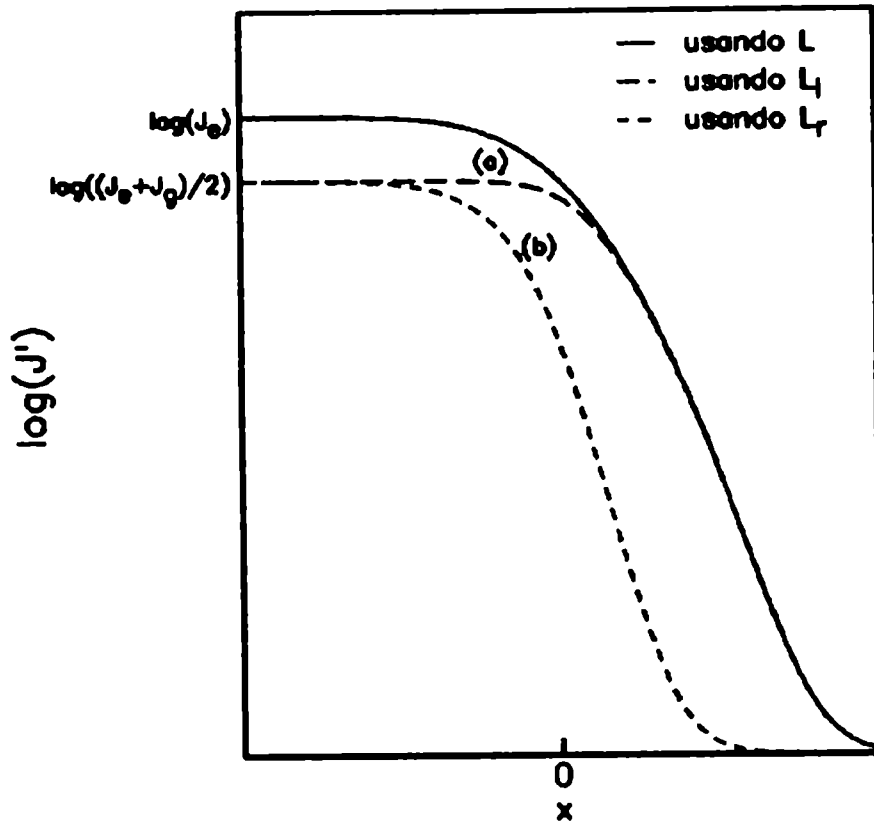


Figura III.14: Componente real de la adaptabilidad dinámica normalizada: la línea llena corresponde a f y las punteadas (a) y (b) a las curvas f_l y f_r , respectivamente.

previos [28]–[31] se han desarrollado procedimientos para determinar si el espectro asociado a cualquier propiedad mecánica es lognormal y, en ese caso, establecer los parámetros que lo caracterizan. Estos procedimientos se basan en relaciones de recurrencia y valores especiales de las funciones viscoelásticas normalizadas. Por ejemplo, si la componente real de una función dinámica normalizada verifica que

$$f(x) = 1 - f(-x) \quad (\text{III.38})$$

entonces puede afirmarse que el espectro es simétrico. Además, ya que el punto de inflexión está caracterizado por la ordenada 0.5 que corresponde a $x = 0$, se puede determinar τ_m como la inversa de la frecuencia asociada al punto de inflexión. Finalmente, a partir de las relaciones de recurrencia de f es posible establecer si la distribución es lognormal y, en tal caso, cuál es el valor del parámetro β [28]. En cambio, si se considera la representación doble-log, aún para un espectro simétrico no se obtiene una expresión análoga a la ec III.38, es decir que, a priori del gráfico $\log V$ versus x no se puede establecer si la función de distribución es simétrica. Por otra parte, en un gráfico doble-log el punto de inflexión de f (que permitía determinar τ_m) no constituye un punto singular sino que sólo puede caracterizarse por la ordenada $\log(V^*)$. Luego, el valor de τ_m se calcula con mucho error ya que $\log(V^*)$ pertenece a la porción de la curva donde hay poca sensibilidad ($V \geq V^*$). Aún

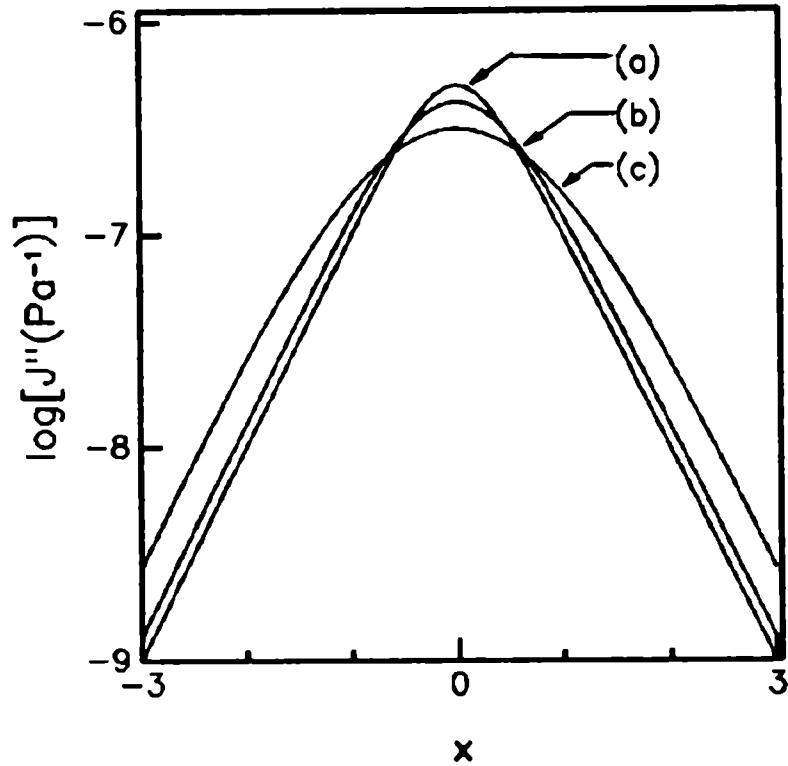


Figura III.15: Gráfico doble-log de J'' versus $\log(\omega\tau_m) = x$, considerando: (a) un único mecanismo caracterizado por un tiempo de retardo τ_m y, (b) y (c) dos funciones de distribución lognormales, ambas centradas en τ_m y de parámetros $\beta = 1$ y $\beta = 2$, respectivamente.

suponiendo que el espectro fuera lognormal, y considerando el valor de τ_m determinado a partir de $\log(V^*)$, la obtención del parámetro β resulta bastante imprecisa. En efecto, este parámetro se calcula mediante las relaciones de recurrencia propuestas para f que, si bien pueden escribirse en términos de $\log V$, en este último caso conducen a un valor de β determinado con mucho error debido a la distorsión de la escala logarítmica.

De la misma manera, si se desea calcular la función de distribución a partir de la componente imaginaria de una propiedad dinámica, en primer lugar se puede establecer la simetría del espectro considerando que un pico simétrico corresponde a una distribución simétrica. En ese caso, el tiempo medio de la distribución es igual a la inversa de la frecuencia correspondiente al máximo del pico [31], con lo cual el valor de τ_m se determina con mayor resolución a partir de un pico agudo, esto es, empleando la representación normalizada. Además, usando las relaciones de recurrencia de las propiedades dinámicas [31] se puede establecer si la función de distribución es lognormal. Si es así, como el parámetro β se calcula del ancho del pico a altura mitad [28], es mejor utilizar la representación normalizada ya que el valor de β se halla a partir del ancho del pico

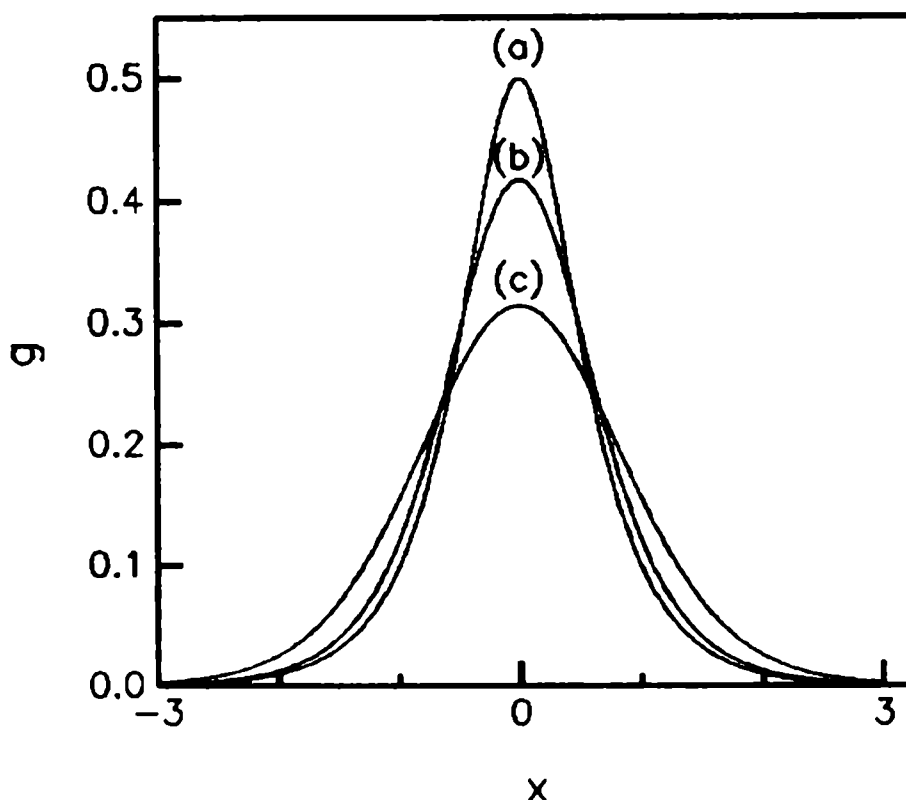


Figura III.16: Representación normalizada de la parte imaginaria de la adaptabilidad dinámica, considerando las distribuciones empleadas en la Fig. III.15.

al 50% de su altura máxima. En el gráfico doble-log, en cambio, el ancho se mide a un 95% de la altura máxima del pico, de modo que la determinación de β es bastante más imprecisa ya que, como se muestra en la Fig. III.15, si se considera el error experimental las curvas correspondientes a $\beta = 0$ y $\beta = 1$ pueden ser evaluadas prácticamente como una única curva.

En síntesis, ya sea que se considere una función cuasiestática o una dinámica, la representación normalizada es más sensible para establecer la forma y los parámetros de la función de distribución.

Luego, volviendo al ejemplo de la adaptabilidad dinámica del PIB, para determinar si los espectros aproximado e indirecto son simétricos, o si permanece la discrepancia obtenida al emplear los gráficos doble-log, en primer lugar se construye la curva maestra normalizada para la función J' .

En la Fig. III.17 se representan con cruces los puntos de la curva maestra normalizada; cabe observar que aunque los valores de f próximos a uno se caracterizan por una gran dispersión, las relaciones de recurrencia de f permiten describir el espectro como una distribución lognormal. En efecto, primeramente se determina la abscisa del punto de inflexión, denominada ω^* . Entonces, definiendo la variable $x = \log(\omega/\omega^*)$, se puede

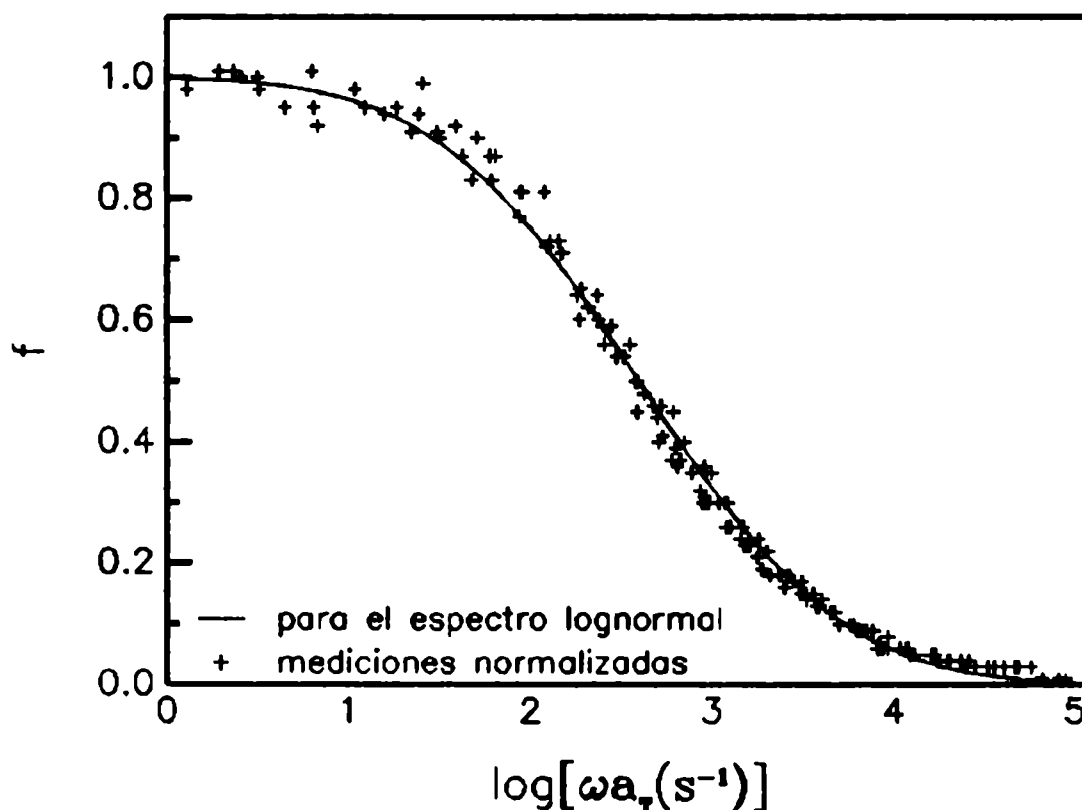


Figura III.17: Datos de $J'(\omega)$ medidos en PIB, reducidos a 298 K según los pasos de traslación dados en [8] y normalizados (+). La curva de f corresponde a una función de distribución lognormal de parámetros $\log \tau_m = -2.6$ y $\beta = 2.7$.

ver que f satisface la ec. III.38. Es decir que la función de distribución asociada a f es simétrica centrada en un tiempo medio $\tau_m = (\omega^*)^{-1}$. Además, se puede ver que f satisface las relaciones de recurrencia de una distribución lognormal a partir de las cuales se puede obtener el valor de β . Efectivamente, con los parámetros $\log \tau_m = -2.6$ y $\beta = 2.7$ se calcula la función

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-w^2} dw}{1 + \exp[2(x + \beta w)]} \quad (\text{III.39})$$

que logra un buen ajuste de los datos experimentales como se observa en la Fig. III.17. Por lo tanto, a partir de J' se obtiene un espectro lognormal, es decir, una contribución simétrica de los procesos de retardo caracterizados no sólo por tiempos de retardo $\tau \leq \tau_m$ sino también por aquellos $\tau > \tau_m$. En cambio, el espectro determinado a partir del gráfico doble-log enfatiza la influencia de los mecanismos rápidos, cayendo rápidamente a cero para los tiempos mayores que τ_m . Por otra parte, el espectro también puede calcularse utilizando el método aproximado, esto es, aplicando la ec. III.35 a la curva maestra normalizada de la Fig. III.17. Calculando la derivada numéricamente, se obtiene

la función de distribución representada por círculos en la Fig. III.18. También este espectro es una función simétrica centrada en el mismo tiempo medio τ_m aunque es más ancha y, en consecuencia, de menor altura que la distribución exacta. Entonces, la componente real de la adaptabilidad dinámica normalizada provee, no sólo mediante el método indirecto sino también a través del método aproximado, un espectro simétrico. Esto prueba la distorsión tanto de las funciones viscoelásticas como de las funciones de distribución determinadas a partir de la representación doble-logarítmica de cualquier propiedad mecánica.

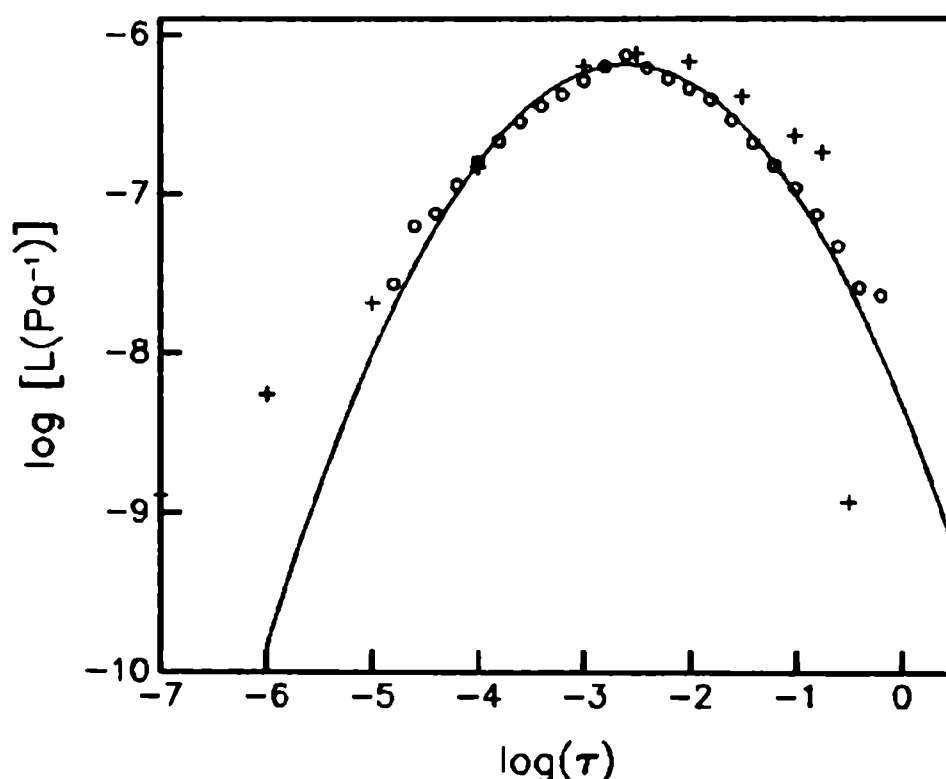


Figura III.18: Función de distribución de tiempos de retardo del PIB. La línea llena es una función lognormal caracterizada por $\log \tau_m = -2.6$ y $\beta = 2.7$; los espectros aproximados a primer orden calculados a partir de la curva normalizada y del gráfico doble-log, se representan mediante los círculos (o) o las cruces (+), respectivamente.

III.3 Interconversión de las funciones de distribución normalizadas

En el Cap. I se ha señalado que los espectros describen cuantitativamente la participación de cada micromecanismo caracterizado por un tiempo de respuesta τ , en la evolución mecánica de un dado sistema viscoelástico lineal. Sin embargo, los espectros de retardo

L y de relajación H , no constituyen verdaderas funciones de distribución ya que su integral sobre todos los valores de τ es igual a δJ o δG , como se indica en las ecs. I.32 y I.36, respectivamente. En consecuencia, L y H no pueden caracterizarse sólo a través de parámetros estadísticos sino que también deben considerar los módulos o adaptabilidades límites. Esta combinación de la información sobre los micromecanismos y la respuesta macroscópica del sistema puede resolverse, sin embargo, si se emplean los espectros normalizados de retardo

$$\Psi(\ln \tau) = \frac{L(\ln \tau)}{J_e - J_g} \quad (\text{III.40})$$

y de relajación

$$\Phi(\ln \tau) = \frac{H(\ln \tau)}{G_g - G_e} \quad (\text{III.41})$$

definidos en forma tal que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\ln \tau) d(\ln \tau) \quad (\text{III.42})$$

Además, considerando la intensidad de relajación definida en la ec. I.9, las ecs. III.40 y III.41 pueden expresarse como

$$\Psi(\ln \tau) = \frac{L(\ln \tau)}{J_g \Delta} \quad (\text{III.43})$$

$$\Phi(\ln \tau) = \frac{H(\ln \tau)}{G_e \Delta} \quad (\text{III.44})$$

Entonces, las funciones Ψ y Φ descritas por los parámetros estadísticos tales como su valor medio, su varianza, etc. no dependen explícitamente de los valores límites de la propiedad mecánica medida. En efecto, Ψ y Φ constituyen verdaderas funciones de distribución en forma tal que la integral de Ψ (o Φ) entre los tiempos característicos τ_1 y τ_2 es igual a la probabilidad de que los procesos con tiempos de retardo (o de relajación) entre τ_1 y τ_2 contribuyan a la evolución de la adaptabilidad (o del módulo) medida. Al igual que los espectros L y H , las funciones de distribución normalizadas también están interrelacionadas. En efecto, a partir de la interconversión de L y H , dada por las ecs. I.38 y I.39, y empleando las definiciones de Ψ y Φ se obtienen las siguientes fórmulas de interconversión

$$\Phi(\ln \tau) = \frac{(1 + \Delta) \Psi(\ln \tau)}{\left\{ 1 + \Delta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Psi(\ln u) d(\ln u)}{\left(1 - \frac{u}{\tau}\right)} - \frac{\tau}{\eta_0 J_g} \right\}^2 + \pi^2 \Delta^2 \Psi^2(\ln \tau)} \quad (\text{III.45})$$

$$\Psi(\ln \tau) = \frac{(1 + \Delta) \Phi(\ln \tau)}{\left\{ 1 + \Delta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi(\ln u) d(\ln u)}{\left(\frac{\tau}{u} - 1\right)} \right\}^2 + \pi^2 \Delta^2 \Phi^2(\ln \tau)} \quad (\text{III.46})$$

Entonces para un sólido viscoelástico ($\eta_0 \rightarrow \infty$) el espectro interconvertido depende no sólo de los parámetros estadísticos del espectro conocido sino además de la evolución mecánica del material a través de la intensidad de relajación Δ . Esto significa que dos materiales viscoelásticos lineales caracterizados por el mismo espectro normalizado de relajación, por ejemplo, pueden tener diferentes curvas de termofluencia si tienen diferentes intensidades de relajación. Sin embargo, si las intensidades δG_A y δG_B de estos dos materiales, denominados A y B, son diferentes pero los módulos límites verifican que

$$\frac{G_{eA}}{G_{gA}} = \frac{G_{eB}}{G_{gB}} \quad (\text{III.47})$$

entonces, los valores de Δ y, en consecuencia, los espectros transformados serán los mismos para ambos materiales. En síntesis, las ecuaciones III.45 y III.46, que constituyen un nexo entre los procesos de relajación y retardo, dependen no sólo de los parámetros estadísticos de la distribución original sino además de la información macroscópica provista por la intensidad de relajación relativa Δ . Luego, para analizar la influencia de los parámetros estadísticos y de Δ en los espectros normalizados convertidos, las ecs. III.45 y III.46 se aplicarán a funciones de distribución conocidas.

III.3.1 Único tiempo de relajación

A partir de la expresión del espectro de relajación H correspondiente a un SAE (ec. I.44), aplicando la definición de Φ dada en la ec. III.41, el espectro de relajación normalizado correspondiente a un único proceso con tiempo de relajación τ_e es

$$\Phi(\ln \tau) = \tilde{\delta}(\ln \tau - \ln \tau_e) \quad (\text{III.48})$$

Reemplazando la ec. III.48 en la fórmula de interconversión III.46, resulta

$$\Psi(\ln \tau) = \frac{(1 + \Delta) \tilde{\delta}(\ln \tau - \ln \tau_e)}{\pi^2 \Delta^2 \tilde{\delta}^2(\ln \tau - \ln \tau_e) + \left[1 - \frac{\Delta \tau_e}{\tau - \tau_e}\right]^2} \quad (\text{III.49})$$

Esta expresión es igual a cero para cualquier tiempo de retardo τ , excepto cuando τ tiende a $\tau_e(1 + \Delta)$, donde diverge. Luego, el espectro de retardo también puede ser escrito en términos de una delta de Dirac según

$$\Psi(\ln \tau) = \tilde{\delta}(\ln \tau - \ln \tau_\sigma) \quad (\text{III.50})$$

donde τ_σ es el tiempo medio de retardo dado por

$$\tau_\sigma = \tau_e(1 + \Delta) \quad (\text{III.51})$$

Análogamente, si el espectro de retardo fuera descrito por una distribución de Dirac centrada en τ_σ , el espectro de relajación convertido correspondería a un único proceso con

un tiempo característico $\tau_e = \tau_o/(1 + \Delta)$. La ec. III.51 no proporciona una nueva relación ya que también puede deducirse a partir de la ecuación diferencial del SAE, como se muestra en el Apéndice A, sin embargo, muestra que el tiempo medio de retardo depende no sólo del parámetro estadístico τ_e sino también de la intensidad de relajación Δ .

III.3.2 Función de distribución rectangular

Considerando la definición del espectro rectangular dada en la ec. I.45, el espectro rectangular normalizado de relajación resulta

$$\Phi(y) = \frac{1}{2\gamma} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)] \quad (\text{III.52})$$

siendo $y = \ln(\tau/\tau_m)$. Reemplazando la ec. III.52 en la ec. III.46 se obtiene la siguiente función de retardo normalizada

$$\Psi(\ln \tau) = \frac{\frac{1+\Delta}{2\gamma} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)]}{\frac{\pi^2 \Delta^2}{(2\gamma)^2} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)]^2 + \left[1 - \frac{\Delta}{2\gamma} \ln \left| \frac{e^y - e^{-\gamma}}{e^\gamma - e^y} \right| \right]} \quad (\text{III.53})$$

Este espectro se anula cuando el numerados es cero, pero conduce a una indeterminación cuando tanto el numerador como el denominador son nulos. En efecto, definiendo

$$\begin{aligned} A &= \frac{1 + \Delta}{\pi \Delta} \\ f(y) &= \frac{\pi \Delta}{2\gamma} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)] \\ g(y) &= 1 - \frac{\Delta}{2\gamma} \ln \left(\frac{e^y - e^{-\gamma}}{e^\gamma - e^y} \right) \end{aligned}$$

cuando $y > \gamma$, la ec. III.53 puede escribirse como

$$\Psi(y) = \frac{A f(y)}{f^2(y) + g^2(y)} \quad (\text{III.54})$$

Entonces, de acuerdo al Apéndice G, esta expresión es cero para todos los valores de y , excepto cuando $g(y)$ es cero, esto es, cuando y toma el valor

$$y_o = \ln \left[\frac{\sinh \left(\frac{1+\Delta}{\Delta} \gamma \right)}{\sinh \left(\frac{\gamma}{\Delta} \right)} \right] \quad (\text{III.55})$$

Para $y = y_o$, Ψ diverge, es decir que fuera del intervalo $(-\gamma, \gamma)$, Ψ puede expresarse como una delta de Dirac centrada en y_o y cuya intensidad I puede determinarse usando la ec. G.5 del Apéndice G. En efecto, considerando la derivada de g en y_o , es fácil probar que

$$I = \frac{1 + \Delta}{\Delta^2} \frac{\gamma \sinh \gamma}{\sinh \left(\frac{\gamma}{\Delta} \right) \sinh \left(\frac{1+\Delta}{\Delta} \gamma \right)} \quad (\text{III.56})$$

En consecuencia, el espectro de retardo convertido tendrá una porción continua entre $-\gamma$ y γ , más una discontinuidad en y_0 , es decir,

$$\Psi(y) = \frac{2\gamma(1+\Delta)[\theta(y+\gamma) - \theta(y-\gamma)]}{\pi^2\Delta^2[\theta(y+\gamma) - \theta(y-\gamma)]^2 + [2\gamma - \Delta \ln(\frac{e^y - e^{-\gamma}}{e^\gamma - e^{-y}})]^2} + \quad (\text{III.57})$$

$$\frac{1+\Delta}{\Delta^2} \frac{\gamma \sinh \gamma}{\sinh(\frac{\gamma}{\Delta}) \sinh(\frac{1+\Delta}{\Delta} \gamma)} \delta(y - y_0) \quad (\text{III.58})$$

La parte continua de este espectro convertido es una función de y bastante compleja que está parametrizada en Δ y en el factor estadístico γ . Luego, fijando por ejemplo el valor de γ , se puede evaluar la influencia de Δ en la porción continua del espectro. En efecto, la Fig. III.19 muestra el tramo continuo de los espectros convertidos a partir de un espectro de relajación rectangular con $\gamma = 1$, para diferentes valores de Δ .

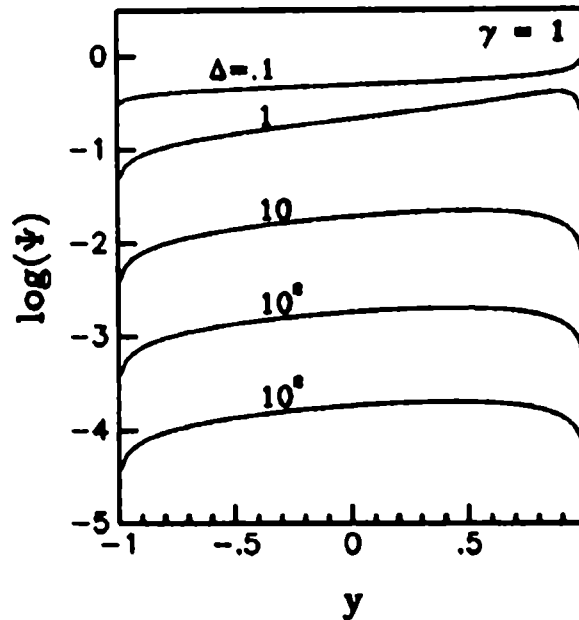


Figura III.19: Porción continua del espectro de retardo convertido a partir de una función de distribución de tiempos de relajación, rectangular normalizada, con $\gamma = 1$, parametrizada para diferentes valores de Δ .

Es claro que a medida que Δ crece, la integral del espectro continuo, esto es, la probabilidad de tener un tiempo de retardo entre $-\gamma$ y γ , se reduce.

Por otra parte, la Fig. III.20 muestra la probabilidad del proceso aislado caracterizado por la delta de Dirac, descrita por la intensidad I que crece rápidamente manteniendo la condición de normalización de todo el espectro. En particular, cuando $\Delta > 50$ esta probabilidad es prácticamente uno para cualquier valor de γ ya que la porción continua del espectro convertido tiende a cero y sólo queda el proceso de retardo centrado en y_0 . Esto significa que, cuando Δ es grande, el mismo sistema polimérico que se relaja debido a un

conjunto continuo de mecanismos equiprobables, cuando se aplica una tensión constante evoluciona como un único proceso de retardo caracterizado por el tiempo $\tau_o = \tau_m e^{y_o}$.

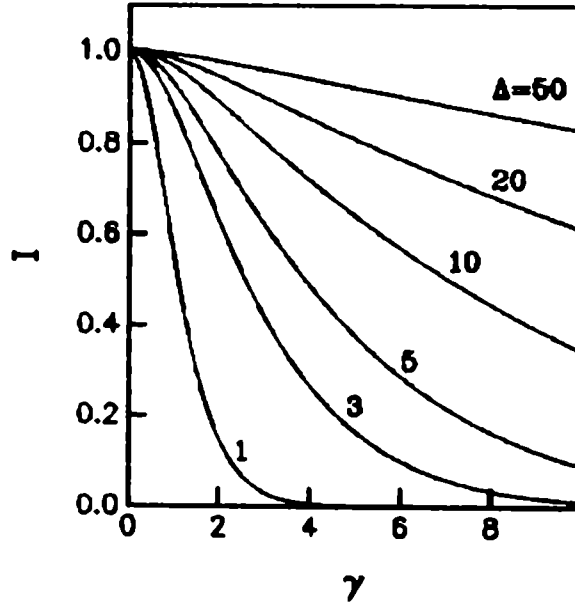


Figura III.20: Dependencia de la intensidad del único proceso de retardo convertido a partir de una distribución rectangular, con el semi-ancho γ de esa distribución, para las intensidades de relajación indicadas.

Además, la dependencia de y_o con Δ , que se ilustra en la Fig. III.21, para diferentes valores de γ , muestra que a medida que Δ crece, las curvas y_o versus $\log \Delta$, parametrizadas en γ , tienden a un conjunto de rectas paralelas dadas por $y_o = 2.303 \log \Delta + \ln(\sinh \gamma / \gamma)$.

III.3.3 Función de distribución trapezoidal

Reemplazando en la ec. III.41 la definición del espectro trapezoidal dada en la ec I.47, se obtiene la siguiente distribución trapezoidal normalizada de tiempos de relajación

$$\Phi(y) = \frac{\alpha e^{\alpha y}}{2 \sinh(\alpha \gamma)} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)] \quad (\text{III.59})$$

Entonces, de acuerdo a la fórmula de interconversión dada por la ec. III.46, el espectro normalizado de retardo correspondiente a Φ resulta

$$\Phi(y) = \frac{\frac{\alpha e^{\alpha y}}{2 \sinh(\alpha \gamma)} (1 + \Delta) [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)]}{\pi^2 \Delta^2 \left[\frac{\alpha e^{\alpha y}}{2 \sinh(\alpha \gamma)} \right]^2 [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)]^2 + \left\{ 1 - \frac{\Delta \alpha e^{\alpha y}}{2 \sinh(\alpha \gamma)} \int_{-\gamma}^{\gamma} \frac{e^{-\alpha(y-w)} dw}{e^{y-w} - 1} \right\}^2} \quad (\text{III.60})$$

La integral que aparece en el denominador de la ec. III.60 se puede expresar en términos de la función hipergeométrica $F_1(1, 1, -\alpha, 2; u, v)$ [32, pág. 1053] que depende de

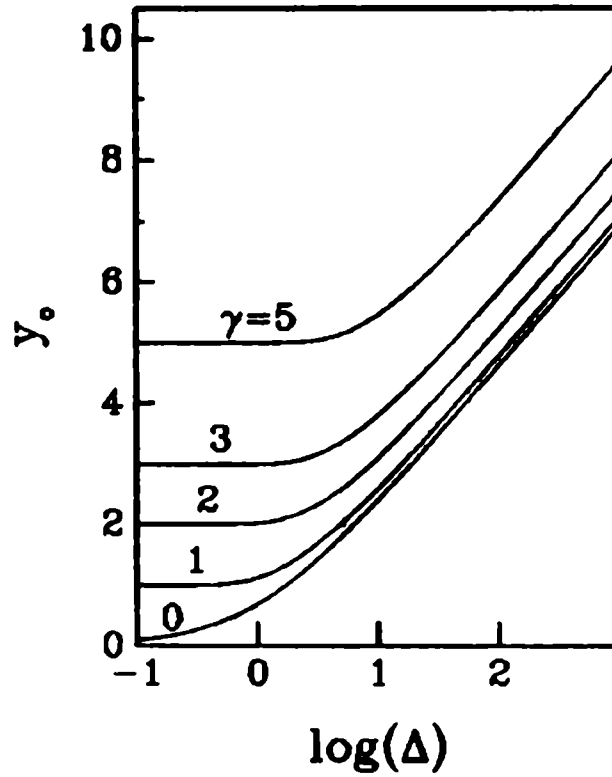


Figura III.21: Curvas de y_o versus $\log \Delta$, parametrizadas en γ . $y_o = \ln(\tau_s/\tau_m)$ donde τ_m es el tiempo medio del espectro rectangular normalizado y τ_s es el tiempo de retardo del proceso singular descrito por la delta de Dirac.

dos variables, u y v , y del parámetro α . Esta expresión general, sin embargo, no es útil para conocer la dependencia funcional de Ψ excepto cuando se consideran valores particulares de α . Por ejemplo, si $\alpha = 0$ el espectro trapezoidal se reduce a una distribución rectangular de tiempo medio τ_m y semiancho γ . En efecto, teniendo en cuenta que $F_1(1, 1, 0, 2; u, v) = u^{-1} \ln(1 - u)$, y que cuando α tiende a cero, $\alpha^{-1} \sinh(\alpha\gamma)$ tiende a α , se puede probar fácilmente que la ec. III.60 se reduce a la ec. III.53. Por otra parte, si $\alpha = -0.5$ el valor principal de la integral de la ec. III.60 puede resolverse considerando el cambio de variables $\exp(y - w) = \tanh^2 v$ mediante el cual

$$\int_{-\gamma}^{\gamma} \frac{e^{-(w+\gamma)/2}}{e^{v-w} - 1} dw = e^{-(v+\gamma)/2} \ln \left| \frac{\tanh\left(\frac{\gamma+y}{4}\right)}{\tanh\left(\frac{\gamma-y}{4}\right)} \right| \quad (\text{III.61})$$

que, reemplazada en la ec. III.60 da el siguiente espectro normalizado de retardo

$$\Psi(y) = \frac{\frac{1+\Delta}{4 \sinh(\gamma/2)} e^{-y/2} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)]}{\frac{\pi^2 \Delta^2}{16 \sinh^2(\gamma/2)} e^{-y} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)]^2 + \left\{ 1 - \frac{\Delta e^{-y-\gamma/2}}{4 \sinh(\gamma/2)} \ln \left| \frac{\sinh(\gamma/2) + \sinh(y/2)}{\sinh(\gamma/2) - \sinh(y/2)} \right| \right\}^2} \quad (\text{III.62})$$

Cuando $-\gamma < y < \gamma$ el espectro de retardo es una función continua cuya integral decrece a medida que Δ aumenta, como se ilustra en la Fig. III.22 para $\gamma = 3$. En efecto, el

área bajo la curva del espectro de retardo convertido en el intervalo $(-\gamma, \gamma)$, esto es, la probabilidad de que evolucionen mecanismos con tiempos de retardo entre $\tau_m e^{-\gamma}$ y $\tau_m e^{\gamma}$, disminuye cuando Δ crece.

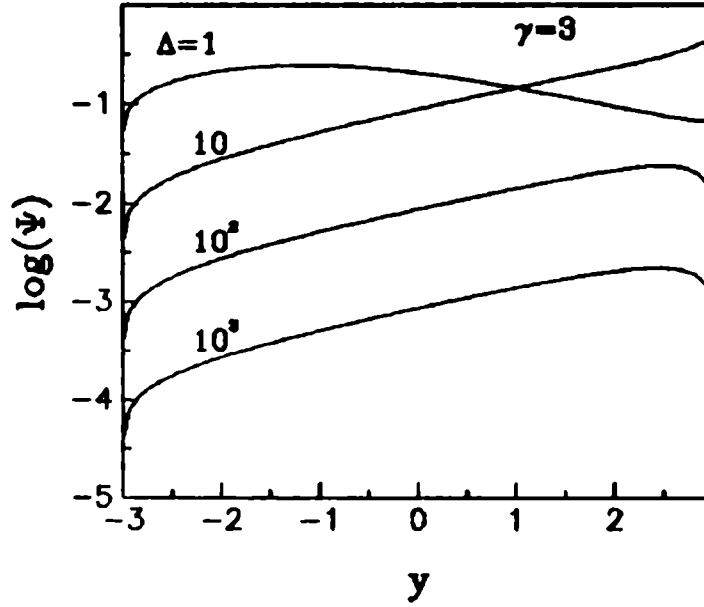


Figura III.22: Porción continua del espectro de retardo convertido a partir de una función de distribución trapezoidal de pendiente $\alpha = -0.5$ y semiancho $\gamma = 3$, parametrizada en distintos valores de Δ .

De acuerdo a la ec. III.42, sin embargo, la integral del espectro de retardo normalizado debe ser uno, es decir que falta considerar otra contribución. En efecto, aún cuando el numerador de la ec. III.62 sea cero fuera del intervalo $(-\gamma, \gamma)$, la función Ψ presenta una singularidad cuando también el denominador se hace cero. Luego, definiendo

$$A = \frac{4(1 + \Delta) \sinh(\gamma/2)}{\pi^2 \Delta^2}$$

$$f(y) = e^{-y/2} [\theta(y + \gamma) - \theta(y - \gamma)]$$

$$g(y) = \frac{4 \sinh(\gamma/2)}{\pi \Delta} - \frac{e^{-y/2}}{\pi} \ln \left| \frac{\sinh(\gamma/2) + \sinh(y/2)}{\sinh(\gamma/2) - \sinh(y/2)} \right|$$

de acuerdo al Apéndice G, fuera del intervalo $(-\gamma, \gamma)$ la ec. III.62 puede expresarse como una delta de Dirac centrada en el cero de g , denominado y^* . La determinación de y^* se efectúa numéricamente y su dependencia con Δ se representa en la Fig. III.23.

Es decir que, de manera análoga al espectro rectangular, el espectro trapezoidal con $\alpha = -0.5$ se convierte en una función de distribución de tiempos de retardo que se puede dividir en dos partes: un espectro continuo, definido sobre el mismo intervalo de tiempo

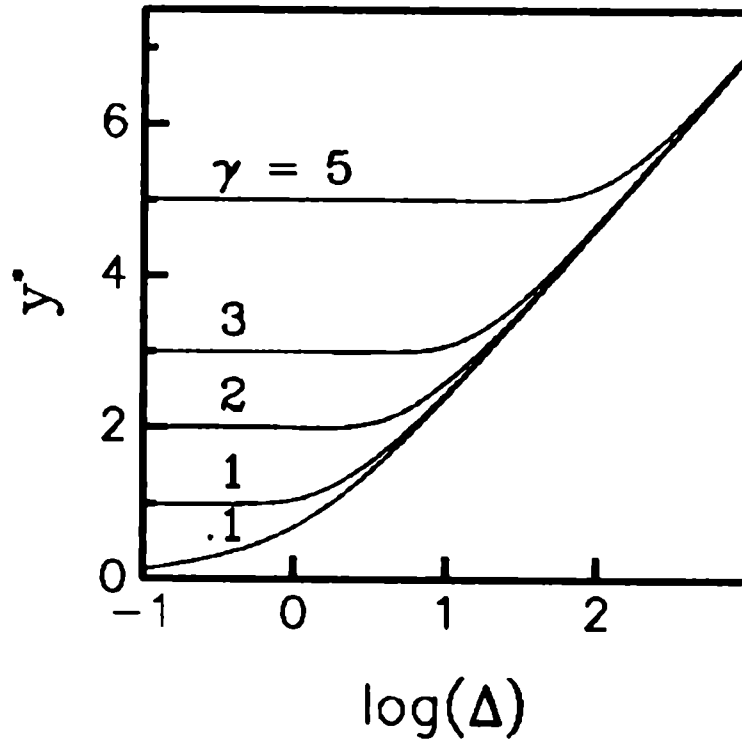


Figura III.23: Curvas de y^* versus $\log \Delta$ parametrizadas en γ . $y^* = \ln(\tau^*/\tau_m)$ siendo τ^* el tiempo de retardo del proceso singular que se obtiene en la conversión del espectro de relajación trapezoidal caracterizado por el semiancho γ y la pendiente $\alpha = -0.5$.

que el espectro de relajación, y un proceso de retardo singular cuyo tiempo característico $\tau^* = \tau_m e^{y^*}$ es mayor que el máximo tiempo de retardo de la porción continua. Además, de la ec. G.5 del Apéndice G se obtiene la intensidad de relajación de la delta de Dirac del espectro convertido

$$I = \frac{A \pi}{|g'(y^*)|} = \frac{2(1 + \Delta)}{\Delta} \left\{ 1 + \frac{\Delta e^{-y^*/2} \cosh(y^*/2)}{2[\sinh^2(y^*/2) - \sinh^2(\gamma/2)]} \right\} \quad (\text{III.63})$$

que da la probabilidad de tener un proceso de retardo caracterizado por un tiempo de respuesta τ^* . Esta probabilidad aumenta con Δ como se observa en la Fig. III.24, siendo prácticamente uno cuando $\Delta \gg 1$.

Si bien se probó para los casos particulares de los espectros rectangular y trapezoidal, en general se puede establecer que cualquier función acotada de tiempos de relajación se convierte en un espectro de retardo dividido en una porción continua más un proceso singular de retardo cuya probabilidad aumenta con Δ . También el espectro de relajación muestra una división similar cuando se considera la conversión de una distribución acotada de tiempos de retardo. En este caso, la transformación da una porción continua definida sobre el mismo intervalo de tiempo que el espectro de retardo, más un único proceso cuyo tiempo de relajación es menor que el mínimo tiempo de la distribución continua.

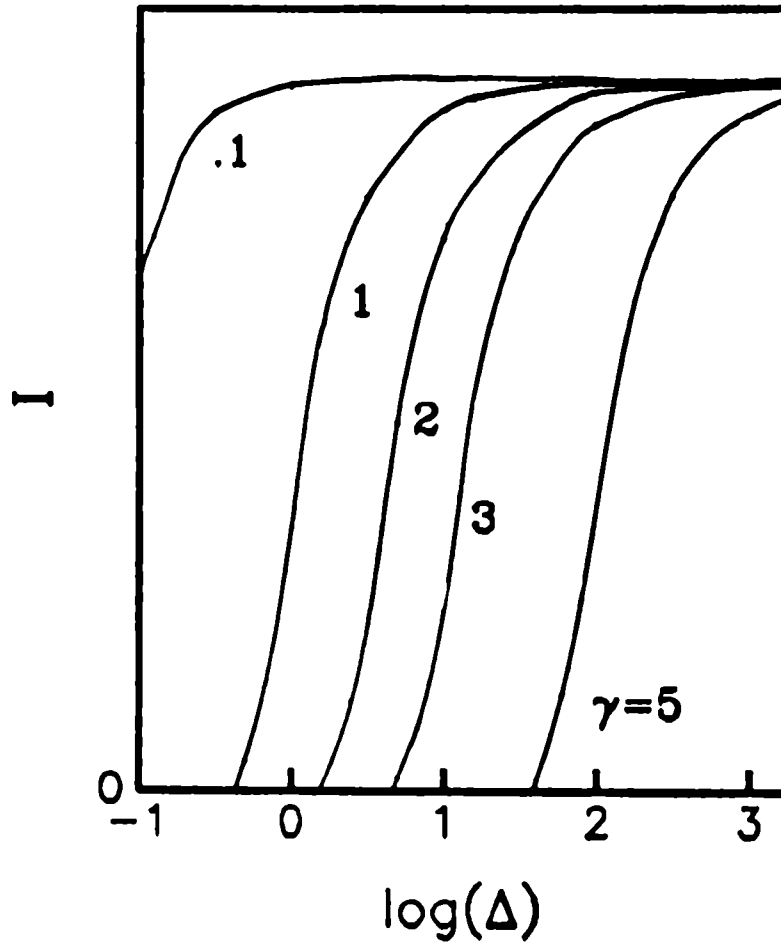


Figura III.24: Intensidad del tiempo de retardo del proceso singular obtenido a partir de una distribución trapezoidal de semiancho γ , representada en función de $\log \Delta$ para diferentes valores de γ .

III.3.4 Función de distribución lognormal

De la definición del espectro lognormal de tiempos de retardo, dada en la ec. I.48, dividiendo por δJ se obtiene la ecuación del espectro lognormal normalizado

$$\Psi(y) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} e^{-(y/\beta)^2} \quad (\text{III.64})$$

Entonces, reemplazando esta expresión de Ψ en la ec. III.45 e introduciendo la variable $w = y/\beta$, el espectro de relajación convertido resulta

$$\Phi(y) = \frac{\frac{1+\Delta}{\sqrt{\pi}} e^{-w^2}}{\frac{\pi\Delta^2}{\beta^2} e^{-2w^2} + \left\{1 + \frac{\Delta}{\sqrt{\pi}} I(w)\right\}^2} \quad (\text{III.65})$$

donde

$$I(w) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-u^2} du}{1 - e^{\beta(u-w)}} \quad (\text{III.66})$$

Como $I(w)$ no puede expresarse en términos de funciones conocidas, la dependencia de $\Phi(w)$ con el parámetro estadístico β y con la intensidad de relajación Δ se deben calcular numéricamente. En particular, si el parámetro β está fijo, el espectro convertido dependerá sólo de Δ . Para ilustrar esta dependencia se considera el valor de β obtenido para el espectro de retardo asociado a la curva maestra $\log J'_p$ versus $\log \omega$ del PIB. En efecto, a partir del método indirecto, en la sección III.2 se estableció que el espectro de retardo es una distribución lognormal de parámetro $\beta = 2.7$, centrada en $\log \tau_m = -2.6$. Por su parte, los valores límites, J_g y J_e , de la curva maestra determinan una intensidad de relajación $\Delta = 2.8 \times 10^3$. Entonces, considerando el parámetro estadístico $\beta = 2.7$ en la Fig. III.25 se representa la función de relajación convertida $\Phi(w)$ para diferentes valores de Δ .

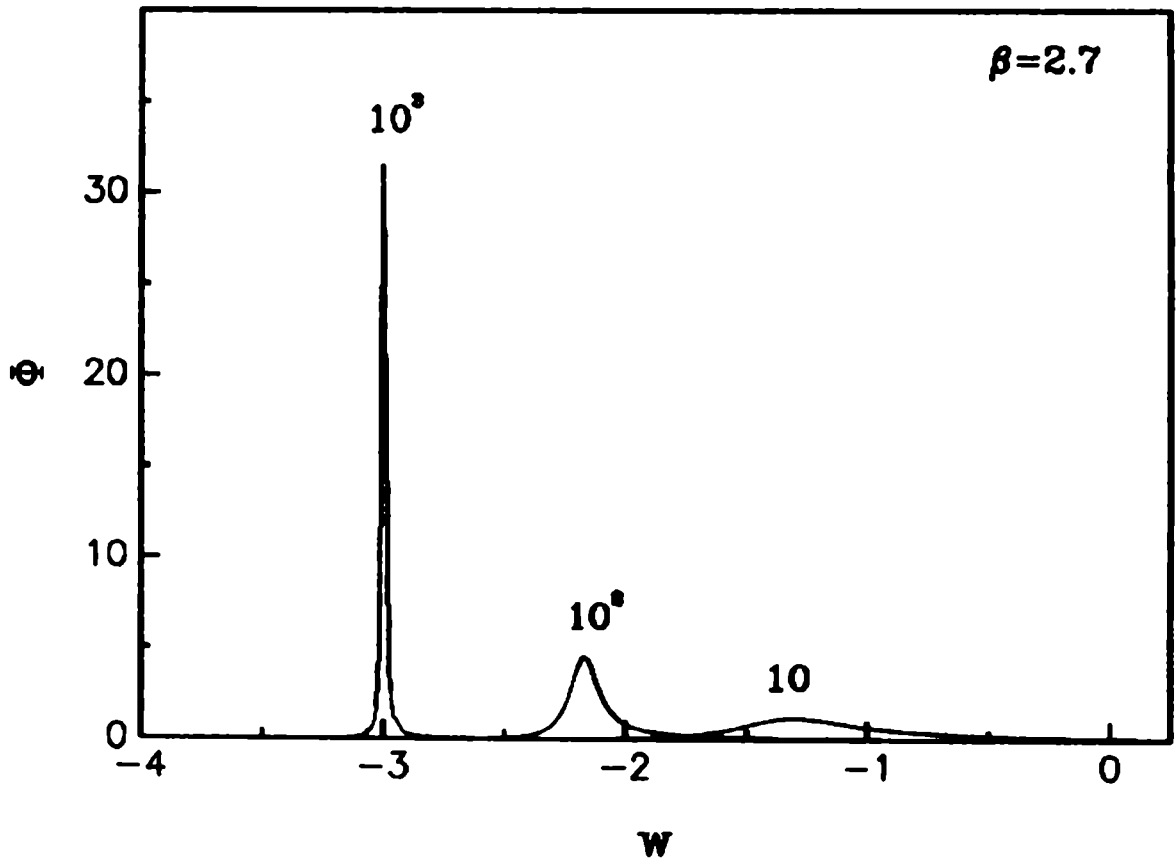


Figura III.25: Espectros de relajación normalizados, convertidos a partir de una función de distribución lognormal de tiempos de retardo, caracterizada por $\beta = 2.7$, para $\Delta = 10, 10^2$ y 10^3 .

Se observa que, a medida que Δ crece, el espectro de relajación convertido se desplaza hacia tiempos de relajación menores que los de retardo, pierde su simetría y se angosta. En particular, cuando $\Delta = 10^3$ el espectro convertido puede asociarse, prácticamente, a un único proceso de relajación con un tiempo de respuesta $\tau_e = \tau_m/(1 + \Delta)$. Ahora bien, de acuerdo al parágrafo III.3.1, un sistema con un único tiempo de relajación τ_e , sometido a un ensayo a tensión constante, evoluciona como un único proceso caracterizado por un tiempo de retardo $\tau_r = \tau_e (1 + \Delta)$, es decir que el espectro de retardo re-convertido debería ser una delta de Dirac centrada en τ_m . Sin embargo, es una distribución lognormal centrada en τ_m con un semiancho dado por $\beta = 2.7$. Esta contradicción surge al utilizar una intensidad de relajación muy grande o, de manera equivalente, al asumir la validez de la curva maestra.

Síntesis

Para analizar el PSTT y la interconversión de las funciones de distribución, se consideraron datos de la literatura de polímeros que sirvieron para justificar la superposición tiempo-temperatura y para caracterizar los espectros a partir de modelos moleculares.

Se determinó la falta de rigurosidad del PSTT ya que las curvas individuales medidas a las diferentes temperaturas no verifican las condiciones de traslación. En efecto, las derivadas de los segmentos individuales no se superponen cuando se desplazan horizontalmente de acuerdo a los pasos de traslación utilizados para construir la curva maestra. Además, este paso de traslación es una especie de promedio gráfico de los desplazamientos que deben realizarse para formar la “seudo-curva maestra”, tal como se demuestra mediante el procedimiento del único tiempo de relajación.

Con respecto a la determinación de espectros, se estableció una contradicción entre las funciones de distribución determinadas por los métodos aproximado y analítico o indirecto. La misma fue resuelta analizando la distorsión de la representación doble-logarítmica y proponiendo como alternativa el uso de las funciones viscoelásticas normalizadas. Estas funciones normalizadas enfatizan las inconsistencias del PSTT y conducen a espectros que son verdaderas funciones de distribución.

Por último se analizó la interconversión de funciones de distribución típicas: rectangular, trapezoidal y lognormal. En este análisis se manifestó una nueva contradicción producto del uso de la curva maestra. En efecto, para valores altos de la intensidad de relajación relativa, independientemente de la distribución de partida, se obtiene un espectro convertido que puede asociarse prácticamente a un único proceso de relajación.

Referencias

1. F. R. Schwarzl, C. W. van der Wal y H. W. Bree, *La Chimica e L'Industria*, 54 (1972) 51.
2. W. Dannhauser, W. C. Child, Jr. y J. D. Ferry, *J. Colloid Sci.* 13 (1958) 103.
3. W. K. Moonan y N. W. Tschoegl, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 23 (1985) 623.
4. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1980).
5. F. Povolo y G. H. Rubiolo, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 821.
6. F. Povolo y M. Fontelos, remitido a *J. Mater. Sci.*
7. J. Rey Pastor, P. Pi Calleja y C. A. Trejo, *Análisis Matemático*, Vol. I, Ed. Kapelusz, Buenos Aires (1956).
8. J. D. Ferry, L. D. Grandine, Jr. y E. R. Fitzgerald, *J. Appl. Phys.* 24 (1953) 911.
9. M. L. Williams y J. D. Ferry, *J. Polym. Sci.* 11 (1953) 169.
10. A. V. Tobolsky y J. R. Mc. Loughlin, *J. Polym. Sci.* 8 (1952) 543.
11. R. D. Andrews, V. Hofman-Bang y A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.* 3 (1948) 669.
12. P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1272.
13. P. Feltham, *Brit. J. Appl. Phys.* 6 (1955) 26.
14. A. S. Nowick y B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York (1972).
15. J. M. Carella, W. W. Graessley y L. J. Fetters, *Macromolecules* 17 (1984) 2775.
16. J. S. Ham, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 625.
17. B. Zimm y R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.* 37 (1959) 19.

18. J. M. Carella, J. T. Grotto y W. W. Graessley, *Macromolecules* 19 (1986) 659.
19. M. Mooney, *J. Polym. Sci.* 34 (1959) 599.
20. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 5270.
21. O. Kramer y J. D. Ferry, *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, New York (1978).
22. A. J. Chompff y J. A. Duiser, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 1505.
23. W. W. Graessley, *Macromolecules* 8 (1975) 186.
24. D. S. Pearson y W. W. Graessley, *Macromolecules* 11 (1978) 528.
25. M. A. Bibbó y E. M. Vallés, *Macromolecules* 17 (1984) 360.
26. N. R. Langley y K. E. Polmanteer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 12 (1974) 925.
27. H. Cramer, *Métodos Matemáticos de Estadística*, Aguilar, Madrid (1953).
28. A. S. Nowick y B. S. Berry, *IBM J. Res. Develop.* 5 (1961) 297.
29. F. Povo, remitido a *J. Mater. Sci.*
30. F. Povo y Érida B. Hermida, *Phys. Stat. Sol.* 151 (1989) 71.
31. F. Povo y C. L. Matteo, remitido a *Res Mechanica*.
32. J. S. Gradshteyn y J. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York (1965).

Capítulo IV

Discusión

La validez del PSTT no es rigurosa, según se ha establecido en el capítulo anterior a través del formalismo que describe a una familia de curvas caracterizada por una relación de traslación. A pesar de esto, normalmente se emplean las pseudo-curvas maestras para estudiar la evolución de las propiedades mecánicas de los polímeros y para caracterizar físicamente a los micromecanismos que actúan.

En el caso de una función cuasiestática o de la curva maestra de una propiedad dinámica, para construir una curva maestra basta con suponer que sus límites inferior y superior son iguales a los que alcanzaría cada curva individual si se pudiera determinar su evolución completa. Es decir que basta con suponer que los límites J_g y J_e , o sus recíprocos G_g y G_e , no dependen de la temperatura. De esta manera, las curvas individuales resultan funciones sigmoidales que si bien pueden ser diferentes entre sí, están todas caracterizadas por los mismos módulos o adaptabilidades límites. En consecuencia, se hace difícil evaluar si la superposición de los segmentos individuales es rigurosa ya que se trata de funciones de variación suave que se extienden entre los mismos límites. Además, aún cuando los segmentos individuales no se superpongan completamente, las desviaciones en el empalme de las curvas medidas a diferentes temperaturas suelen ser minimizadas. Esto se observa, por ejemplo, en la Fig. III.3 donde las curvas individuales sólo se superponen parcialmente ya que sus extremos se desvían de la pseudo-curva maestra en un orden de magnitud de la escala de frecuencia. A pesar de estas dificultades en el ajuste de los segmentos medidos a varias temperaturas, una prueba concluyente de que el PSTT no se cumple está dada por la falta de superposición de las derivadas de las curvas individuales. En efecto, estas derivadas no son tan suaves como las respectivas funciones viscoelásticas y además, enfatizan las diferencias en los parámetros que caracterizan la evolución del sistema polimérico a cada temperatura.

En el caso de los picos de la parte imaginaria de una propiedad dinámica o de la tangente de pérdida, las diferencias entre las curvas individuales, que son más abruptas

tas, manifiestan claramente la imposibilidad de construir una curva maestra, sin que sea necesario recurrir a las derivadas.

Por lo tanto, ya sea a través de las curvas individuales, o bien de sus derivadas, se observan diferencias entre el comportamiento del sistema a una dada temperatura y aquel determinado por la aparente curva maestra. En este contexto es interesante señalar que en la norma británica BS 903-A42 para la relajación de tensiones en compresión se establece que [1]: "... ni es seguro extrapolar las curvas de relajación de tensiones después de períodos de tiempo considerablemente mayores que aquellos cubiertos por el ensayo, ni utilizar ensayos efectuados a temperaturas más altas como ensayos acelerados que dan la información sobre la relajación de tensiones a temperaturas menores."

Efectivamente, el PSTT puede determinar inconsistencias como la que se manifiesta en el modelo propuesto por Schwarzl y colaboradores [2] para describir el comportamiento mecánico de la goma poliuretano. Estos investigadores establecieron que las curvas experimentales G' versus ω podían describirse conforme a la teoría de Rouse [3], mediante la expresión

$$\frac{G'}{T} = \frac{\rho R}{M_c} \left\{ 1 + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right\} \quad (\text{IV.1})$$

donde R es la constante de los gases, N es el número de segmentos gaussianos en los cuales puede dividirse la cadena, M_c es el peso molecular promedio de un segmento de cadena entre dos enlaces cruzados consecutivos y

$$\tau_i = \frac{\pi^2 \tau_1}{\left[2N \sin \left(\frac{i\pi}{2N} \right) \right]^2} \quad (\text{IV.2})$$

siendo τ_1 el tiempo de relajación máximo que depende de la temperatura. Se puede probar fácilmente [4,5] que, definiendo las variables: $x = \ln \omega$, $y = \ln(G'/T)$, $z = T$ y $h(z) = \ln \tau_1$, la ec. IV.1 puede expresarse en la forma de la ec. F.7 del Apéndice D, es decir que las curvas descriptas por la ec. IV.1 satisfarían el PSTT. Sin embargo, la ec. IV.1 aproxima mejor los datos experimentales en la región central de la curva maestra que, de acuerdo a las Figs. III.2 y III.5 es donde el PSTT no se verifica. Entonces resulta evidente la inconsistencia planteada al tratar de describir el comportamiento mecánico del poliuretano mediante el modelo de Rouse que verifica el PSTT cuando, en realidad, las derivadas de las curvas individuales muestran que la superposición no es válida.

No obstante esta y otras inconsistencias que surgen de la falta de rigurosidad de la superposición tiempo-temperatura, el amplio uso de la curva maestra determinó el desarrollo del procedimiento del único tiempo de relajación para describir la pseudo-superposición de las curvas medidas a diferentes temperaturas. Efectivamente, en la ec. III.6 se ha demostrado que las curvas $\ln(G'/T)$ versus $\ln \omega$ correspondientes a un SAE satisfacen la superposición tiempo-temperatura cualquiera sea la dependencia funcional de $\tau(T)$. Este

resultado que puede generalizarse para las demás funciones viscoelásticas fue empleado en el procedimiento de un único tiempo de relajación considerando que la función $\tau(T)$ está dada por la ec. VFTH tal como se indica generalmente en la literatura de polímeros [6, pág. 289]. De esta manera, la evolución de τ con la temperatura se describe a través del factor pre-exponencial τ_0 , la entalpía de activación \mathcal{H} y la temperatura T_0 .

Tal como lo señaló Feltham en un trabajo sobre funciones de distribución [7], $\log \tau_0$ es proporcional a la entropía del sistema; por su parte, la entalpía \mathcal{H} caracteriza a cada micromecanismo y la temperatura T_0 suele determinarse empíricamente. Entonces, el procedimiento del único tiempo de relajación permite establecer la dependencia de τ_0 y \mathcal{H} con la función viscoelástica, suponiendo que T_0 es constante. Una suposición alternativa consistiría en mantener H constante, en cuyo caso la dependencia de τ con la propiedad medida se reflejaría en los valores de τ_0 y T_0 . Esta segunda posibilidad, sin embargo, equivale a establecer que toda la evolución del sistema se debe a un único mecanismo caracterizado por una entalpía de activación \mathcal{H} , condición que a priori se desconoce. Además, tal como se detalla en el Apéndice E, la temperatura T_0 es proporcional al cociente entre la fracción de volumen libre y el coeficiente de expansión térmica, parámetros que manifiestan la misma dependencia con la propiedad mecánica medida; por lo tanto, se puede suponer que T_0 es constante.

Fijando el valor de T_0 , con el procedimiento del único tiempo de relajación se obtienen las entalpías y los factores pre-exponenciales correspondientes a los diferentes niveles $y^{(i)}$ de la propiedad mecánica medida. Si tanto τ_0 como \mathcal{H} son independientes de $y^{(i)}$, entonces el sistema evoluciona como un único proceso y cada una de las curvas individuales corresponde a un SAE cuyo tiempo característico depende de la temperatura según la ec. VFTH. En este caso, se satisface el PSTT y los pasos de traslación verifican la relación WLF. En cambio, si para cada nivel de la función viscoelástica $y^{(i)}$ se determina una entalpía $\mathcal{H}^{(i)}$ diferente, es decir, si en la evolución mecánica del polímero actúan varios mecanismos, entonces no se satisface la superposición tiempo-temperatura. En efecto, el PSTT exige la traslación horizontal rígida de las curvas de una propiedad mecánica medida en función del tiempo o la frecuencia, a varias temperaturas. Esta traslación queda caracterizada por el paso $\log a_T$, que tal como se indica en la ec. I.54, depende de H , de T_0 y de la diferencia de la temperatura de los segmentos superpuestos pero es independiente de la propiedad viscoelástica. En síntesis, el PSTT equivale a establecer que el sistema evoluciona según un único mecanismo estructural caracterizado por una entalpía de activación \mathcal{H} ya que, si \mathcal{H} dependiera de $y^{(i)}$, habría un paso de traslación para cada nivel y , en consecuencia, no se produciría un desplazamiento rígido.

La respuesta mecánica descrita por una única entalpía \mathcal{H} , puede manifestarse a través de movimientos moleculares más o menos cooperativos según el valor de τ_0 ya que su dependencia con el nivel $y^{(i)}$ no afecta al paso de traslación. En efecto, a medida que

τ_0 aumenta, la respuesta del sistema se asocia con el movimiento de un mayor número de unidades estructurales (segmentos de cadenas entre dobles ligaduras, segmentos entre dos enlaces entrecruzados consecutivos, etc.), todas caracterizadas por la misma entalpía \mathcal{H} . Como ejemplo se podría considerar un polímero amorfo lineal de alto peso molecular que, ante una excitación mecánica, manifiesta una reorientación de sus cadenas fundamentalmente debido a rotaciones alrededor de sus uniones dobles. Siendo \mathcal{H} la energía de activación correspondiente a la rotación de dos monómeros unidos por una doble ligadura, el tiempo requerido para la reorientación de un segmento de cadena estará dado por la ec. VFTH, donde τ_0 aumenta a medida que crece el número de monómeros que se mueven cooperativamente.

Este ejemplo muy simplificado de la evolución de un sistema polimérico enfatiza las falencias del PSTT ya que, en general, la estructura de un polímero incluye ramificaciones móviles, entrecruzamientos, partículas de reforzante, etc., cuyas interacciones con la red del polímero no pueden describirse con una única entalpía de activación. Por ejemplo, en el caso de las curvas de poliuretano y de poli(n-octil metacrilato) analizadas en este trabajo, se obtuvieron diferentes entalpías $\mathcal{H}^{(i)}$ dependiendo del nivel $y^{(i)}$ de la propiedad mecánica medida. Estas entalpías, sin embargo, no manifestaron una dependencia funcional con $y^{(i)}$ sino que mostraron una dispersión. Por lo tanto se calculó una entalpía promedio o, de manera equivalente, un promedio de los coeficiente C_1 que permitió describir los pasos de traslación, $\log a_T$, mediante la ec WLF. Tal como se señalara al construir la pseudo-curva maestra, este promedio $\overline{C_1}$ corresponde al promedio efectuado gráficamente al tratar de superponer los segmentos individuales evitando grandes desviaciones de la pseudo-curva maestra.

En consecuencia, para que un conjunto de mediciones de una propiedad mecánica evaluada a diferentes temperaturas satisfaga el PSTT, por un lado se debe suponer que los módulos o adaptabilidades límites no dependen de la temperatura; por otra parte, habiendo propuesto la relación de VFTH, tanto la entalpía de activación \mathcal{H} como la temperatura T_0 deben ser aproximadamente constantes en todos los segmentos individuales a fin de contar con una traslación rígida que además verifique la relación WLF. Es interesante puntualizar, sin embargo, que se han realizado trabajos en los cuales se plantea empíricamente una modificación en la superposición de los segmentos individuales que permite obtener una pseudo-curva maestra basándose en la presencia de dos mecanismos térmicamente activados que tienen entalpías distintas [8,9]. Por ejemplo, los ensayos dinámicos a distintas temperaturas realizados por Saunders y colaboradores en poli(n-butil metacrilato) [10] no podían empalmarse mediante pasos de traslación que verificaran la ec. WLF. Posteriormente, sin embargo, Ferry propuso construir la pseudo-curva maestra superponiendo, por un lado, las curvas individuales correspondientes a temperaturas próximas pero superiores a la T_g (sub-región vítrea) y, por otro lado, aquellas medidas en la

zona de transición [6, pág. 307]. Así se estableció que cerca de la sub-región vítrea, el sistema evolucionaba debido a los movimientos de las cadenas principales, caracterizadas por una entalpía \mathcal{H}_p , mientras que en la zona de transición, la respuesta dependía fundamentalmente de la reorientación de las cadenas laterales, a la que se asoció una entalpía de activación distinta \mathcal{H}_l . La existencia de estas dos entalpías no se contradice con el PSTT sino con la ecuación VFTH, ya que si bien se puede construir una pseudo-curva maestra, los pasos de traslación no verificarán la relación WLF.

En lo referente a la representación de las propiedades mecánicas, en el capítulo anterior se mostró la conveniencia de la representación normalizada respecto al gráfico doble-logarítmico. La distorsión de los gráficos doble-log determina una función de distribución incompleta y, por ende, una interpretación incorrecta del comportamiento viscoelástico. Esta distorsión ya había sido observada por Plazek y colaboradores [11] al representar curvas individuales de la adaptabilidad de termofluencia del polistireno. Estos autores sugirieron que: *“Los gráficos doble-log, aunque útiles para representar y caracterizar a L y J sobre toda la escala de tiempo, tienden a distorsionar la magnitud y significado del aumento de la adaptabilidad desde J_g hasta J_e y del pico del espectro. Quizás se obtendría una perspectiva más precisa mediante gráficos semilogarítmicos de $J(t)$ y $L(\tau)$.”* Sin embargo, son los gráficos normalizados los que reúnen las mejores características ya que permiten hallar el espectro como una verdadera función de distribución y además destacan algunas inconsistencias en las suposiciones empleadas en el PSTT. En efecto, volviendo a la Fig. III.17, que representa la pseudo-curva maestra de la componente real de la adaptabilidad dinámica normalizada del PIB, se puede observar que cuando la curva tiende a uno, no hay una buena superposición de los datos medidos a las diferentes temperaturas. Esto se debe a que los segmentos individuales no tienden al mismo valor de equilibrio ya que J_e depende de la temperatura. Al considerar el empalme de las curvas normalizadas de J'' , estas diferencias en el ajuste aumentan debido a que se trabaja con funciones más abruptas. Efectivamente, al trasladar los picos individuales medidos a las diferentes temperaturas, el empalme no resulta satisfactorio ya que se intenta superponer picos descritos por distintos mecanismos. Luego, para poder construir un “pseudo-pico maestro”, un criterio consiste en desplazar horizontalmente los picos individuales hasta superponer las mediciones realizadas a las frecuencias más altas (laderas derechas), independientemente de la dispersión que resulte a las frecuencias más bajas. Este tipo de ajuste —que parece haber sido el empleado por Ferry y colaboradores para construir la curva reducida de la referencia original [12]— fue usado para obtener la curva de la Fig. IV.1. Esta pseudo-curva maestra que muestra mayor dispersión que la obtenida por la superposición de los respectivos segmentos normalizados de J' sin embargo, puede ser

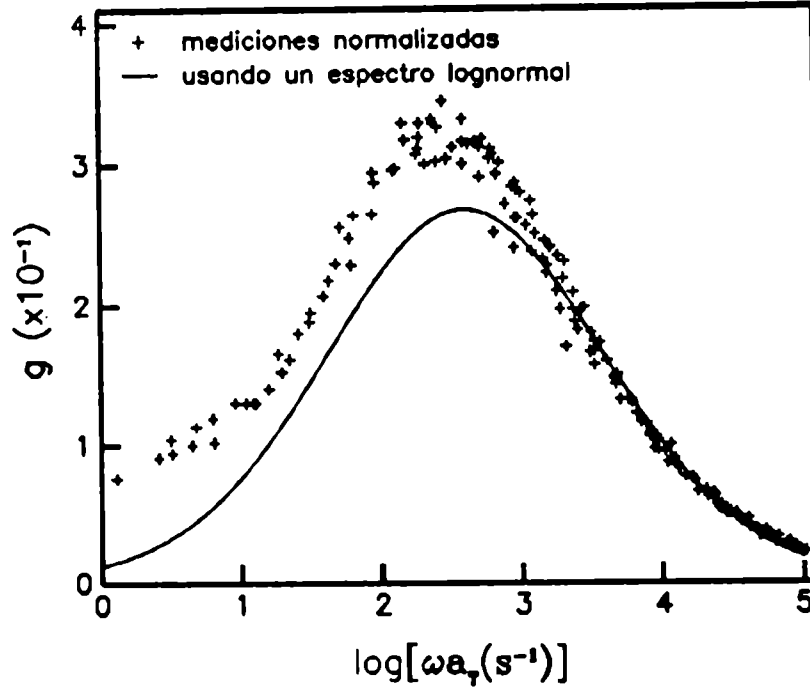


Figura IV.1: Curva maestra normalizada construida con las mediciones de J'' realizadas en PIB (+), desplazadas según los pasos de traslación dados en [12]. La función g representada por una línea llena corresponde a un espectro de retardo lognormal de parámetros: $\log \tau_m = -2.6$ y $\beta = 2.7$.

aproximada por la función

$$g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w^2} \arg \cosh(x + \beta w) dw \quad (\text{IV.3})$$

considerando el espectro lognormal determinado a partir de la curva maestra de f . Así, los parámetros $\beta = 2.7$ y $\log \tau_m = -2.6$ caracterizan la evolución promedio manifestada por las pseudo-curvas maestras de ambas funciones normalizadas, f y g .

Ahora bien, los parámetros del espectro del PIB también pueden determinarse a partir de algunas curvas individuales empleando las relaciones de recurrencia de las funciones dinámicas correspondientes a un espectro lognormal [13]. En efecto, en el caso de una propiedad dinámica, la Tabla D.2 del Apéndice D muestra que si se consideran aquellas curvas individuales cuya componente real contiene al punto de inflexión y cuya respectiva componente imaginaria incluye el máximo del pico, entonces se puede establecer si la distribución es lognormal y cuáles son los parámetros que la caracterizan. Tal es el caso de las curvas individuales medidas en PIB a 313 K y 323 K, a partir de las cuales se establece que ambas corresponden a un espectro lognormal centrado en $\log \tau_m = -2.6$ con un semiancho $\beta = 2.1$, que es menor que el calculado para la curva maestra. Esta

reducción en el valor de β se debe a que los picos individuales son más angostos (β menor) que el pico de la pseudo-superposición, ensanchado por la dispersión de su rama izquierda. Considerando este nuevo valor de β , mediante la ec. IV.3 se obtiene un mejor ajuste de los datos normalizados de J'' , fundamentalmente alrededor del pico, aún a pesar de la gran dispersión que se observa en la Fig. IV.2. Esta dispersión, que había sido enmasca-

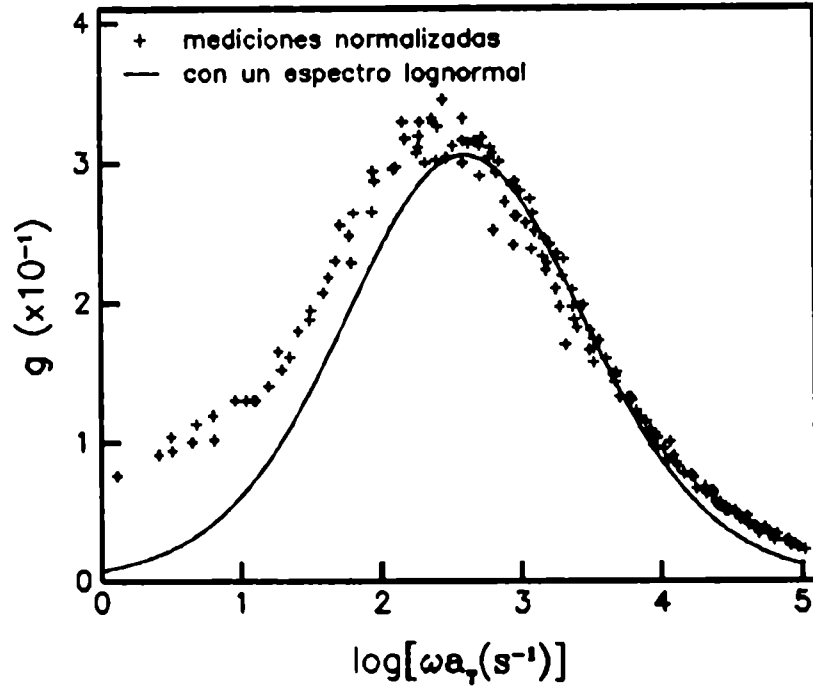


Figura IV.2: Curva maestra de las mediciones normalizadas de $J''(\omega)$ para el PIB [12]. Los puntos se aproximan por la función g correspondiente a un espectro lognormal con $\log \tau_m = -2.6$ y $\beta = 2.1$.

rada por la representación doble-logarítmica, evidencia las diferentes alturas de los picos normalizados puntualizando otra discrepancia con el PSTT. En efecto, la altura de los picos es proporcional a $J_e - J_g$, por lo cual la diferencia de alturas significa que los valores límites de las curvas individuales no son constantes sino que dependen de la temperatura. Por otra parte, si con el nuevo valor de β se recalcula f utilizando la ec. III.39, se obtiene la función representada en la Fig. IV.3. Esta función, al igual que la correspondiente al $\beta = 2.6$, también se ajusta a las mediciones en la región media de la curva, esto es, cerca del punto de inflexión de las curvas individuales empleadas para determinar los parámetros de la distribución. Sin embargo, el ajuste de los extremos empeora ya que el parámetro $\beta = 2.1$ no considera el comportamiento promedio de las curvas medidas a otras temperaturas. Por lo tanto, si bien las funciones normalizadas permiten una determinación no distorsionada de los espectros, la construcción de las curvas maestras normalizadas puede

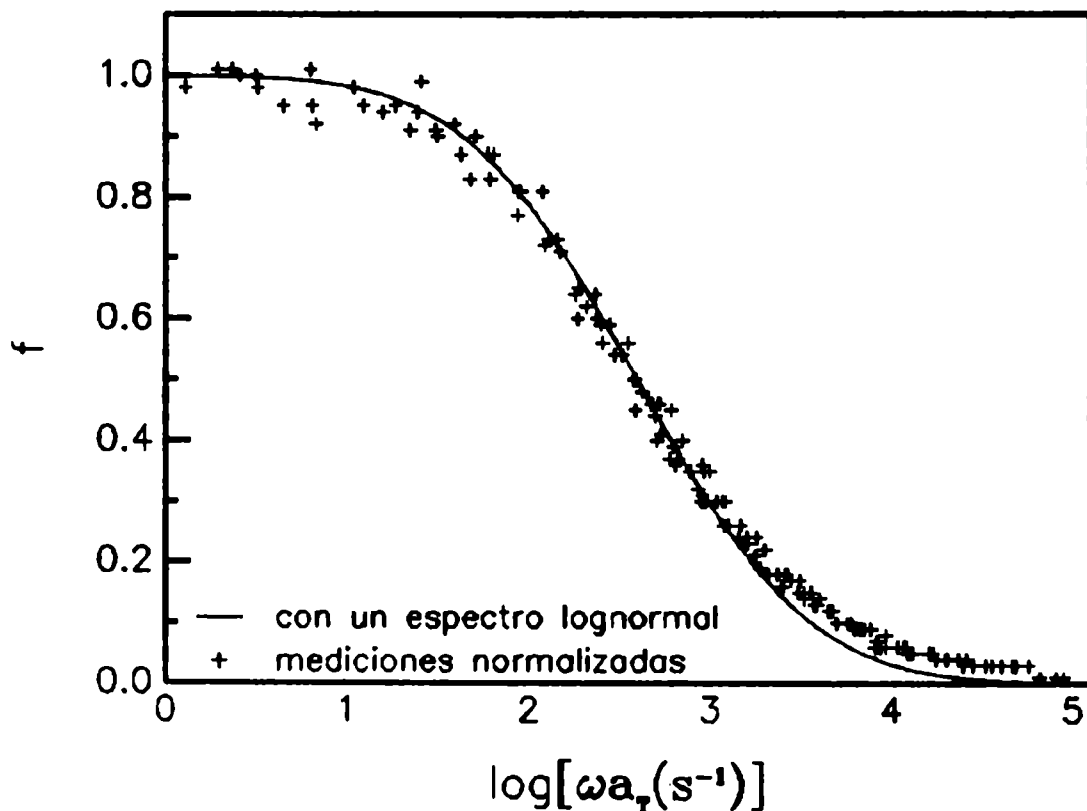


Figura IV.3: Mediciones reducidas y normalizadas de $J'(\omega)$ para el PIB [12], aproximadas por la curva f de un espectro lognormal de parámetros $\log \tau = -2.6$ y $\beta = 1$.

proporcionar una descripción inexacta de la función de distribución, ya que en ellas se supone que ni los módulos o adaptabilidades límites ni los parámetros de la distribución dependen de la temperatura.

Con respecto a las funciones de distribución que describen el comportamiento mecánico de polímeros amorfos, se han considerado espectros acotados en un intervalo finito de tiempos de relajación o de retardo, así como otros que se extienden sobre todo el intervalo de tiempos de respuesta. Entre los primeros, los más citados en la literatura son: *el rectangular*, asociado a polímeros con una amplia distribución de pesos moleculares [14,15] que, en general, se determinan empíricamente, y *el trapezoidal*, que de acuerdo a la teoría de Rouse, caracteriza a soluciones diluidas y a algunos polímeros amorfos no diluidos. Efectivamente, para las soluciones diluidas, la teoría molecular establece un espectro discreto de tiempos de relajación que puede aproximarse por la siguiente distribución continua [6, pág. 189].

$$H = \frac{aPn}{2\pi} \left(\frac{\zeta_0 kT}{6} \right)^{1/2} \tau^{-1/2} \quad (\text{IV.4})$$

donde a es la longitud de un segmento de la cadena del polímero, P es el número de monómeros en una cadena, n es la densidad numérica de moléculas del polímero, ζ_0 es el coeficiente de fricción de un segmento, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura

absoluta y τ es el tiempo de relajación. Entonces, para conocer la evolución del sistema polimérico ante un ensayo a amplitud de tensión constante, es decir, para hallar la forma del espectro de retardo, se puede utilizar la fórmula de interconversión de las distribuciones normalizadas calculando el espectro Ψ y, luego, con los valores límites de la curva maestra, determinando L . Sin embargo, en general, el espectro L suele calcularse directamente a partir de H mediante la interrelación de espectros dada en la ec. I.39. Más aún, si H es proporcional a $\tau^{-1/2}$, lejos del máximo de la distribución, la ec. I.39 ha sido aproximada por la expresión [16, pág. 96]

$$L \cong \frac{1}{\pi^2 H} \quad (\text{IV.5})$$

De esta ecuación se obtiene L a menos de un factor que posteriormente se determina igualando la integral de L a δJ . Es decir que mediante la condición de normalización, L y, en consecuencia, Ψ deberían ser funciones de distribución trapezoidales con una pendiente $\alpha = 0.5$. En cambio, si Ψ se calcula usando la ec. III.46, no sólo se obtiene una distribución trapezoidal de pendiente $\alpha = 0.5$ sino que además aparece una contribución adicional que corresponde a un único proceso de retardo. Esta conversión del espectro trapezoidal normalizado depende de la intensidad de relajación Δ y del semi-ancho del espectro, γ ; entonces, para analizarla se consideran los valores de Δ y γ típicos de la teoría de Rouse. Como esta teoría se aplica en la zona de transición donde las propiedades mecánicas varían alrededor de tres órdenes de magnitud, entonces $\Delta \cong 10^3$. Además, el espectro H dado por la ec. IV.4 se extiende prácticamente sobre tres décadas de tiempo de relajación, lo que corresponde aproximadamente a $\gamma = 3$. Usando estos valores de Δ y γ , de la ec. III.46 se obtiene el espectro de retardo cuya componente continua se representa en la curva (c) de la Fig. III.22. En este gráfico doble-log es fácil ver que la componente continua puede aproximarse por un espectro de retardo trapezoidal con $\alpha = 0.5$. Esta curva, sin embargo, no constituye el espectro de retardo completo sino que además se debe incluir la componente discreta dada por una delta de Dirac cuya posición y^* e intensidad I se representa en las Figs. III.23 y III.24, respectivamente. En particular, la intensidad de la delta de Dirac, es decir, la probabilidad de tener un mecanismo de retardo caracterizado por el tiempo $\tau = \tau_m e^{y^*}$, es 0.994 (según la ec. III.63). En cambio, la porción continua del espectro convertido, integrada entre $-\gamma$ y γ , es igual a 6×10^{-3} , de modo que su contribución a la evolución del sistema es prácticamente despreciable frente a la probabilidad de respuesta asignada al proceso aislado. En síntesis, la conversión del espectro de relajación trapezoidal normalizado indica que, ante un ensayo a amplitud de tensión constante, el material se caracteriza prácticamente por un único proceso de retardo.

Este análisis de la interconversión del espectro trapezoidal pone de manifiesto una contradicción en la descripción de los mecanismos estructurales del polímero ya que cuando

se considera, por ejemplo, un ensayo de relajación de tensiones, el material evoluciona debido a un conjunto de procesos (caracterizados por el espectro H), en cambio, ante un ensayo de termofluencia, el mismo polímero se comporta prácticamente como un único micromecanismo. Esta contradicción no es exclusiva de los espectros acotados sino que también se produce cuando se consideran las funciones de distribución no acotadas como la *lognormal*. Efectivamente, cuando se convirtió el espectro lognormal de retardo del PIB, caracterizado por el parámetro $\beta = 2.7$, para la intensidad de relajación $\Delta = 2.8 \times 10^3$, prácticamente se obtuvo el espectro de relajación de un proceso caracterizado por un único tiempo de respuesta $\tau_e = \tau_m/(1 + \Delta)$. Esta dualidad en la descripción de los mecanismos que evolucionan en el PIB (espectro de retardo lognormal con $\beta = 2.7$ o único proceso con un tiempo de relajación τ_e) surge como consecuencia de asumir la validez de la curva maestra. En efecto, a partir de las curvas individuales del PIB medidas a diferentes temperaturas, las relaciones de recurrencia (referidas en el Apéndice D) no sólo permiten describir estas curvas en términos de una distribución lognormal, sino que también proporcionan la intensidad de relajación de las curvas individuales. De esta manera se obtienen los valores $\Delta = 9.4$ para la curva medida a 313 K y $\Delta = 23.1$ para las mediciones realizadas a 323 K (estas intensidades de relajación también fueron corroboradas mediante un formalismo [17] que considera la altura y el ancho de los picos individuales de la tangente de pérdida calculada como el cociente J''/J'). Si bien el valor $\beta = 2.1$ de las curvas individuales es un poco menor que el calculado para la curva maestra, la diferencia más importante se manifiesta en las intensidades de relajación que resultan dos órdenes menores que el valor de Δ correspondiente a la curva maestra y además, dependen de la temperatura. Con estos nuevos valores de Δ se obtienen los espectros de relajación representados en la Fig. IV.4, los cuales ya no pueden ser interpretados como un único proceso de relajación. Es decir que la contradicción entre el espectro de retardo lognormal y la distribución de tiempos de relajación que prácticamente es una delta de Dirac, es una consecuencia del valor extremadamente alto de la intensidad de relajación calculada a partir de la curva maestra.

Por lo tanto, aún cuando pueda construirse una pseudo-curva maestra, mediante la interconversión de espectros también se llega a la conclusión de que para estudiar el comportamiento mecánico de los polímeros amorfos en la zona de transición entre los estados vítreo y tipo-goma se deben utilizar las curvas individuales medidas a diferentes temperaturas. En este sentido, el ejemplo del PIB muestra que algunos segmentos individuales proporcionan suficiente información referente a los mecanismos que actúan a una dada temperatura. Estos mecanismos, sin embargo, pueden estar ausentes o, por el contrario, no ser suficientes para describir la evolución del sistema a otras temperaturas.

En lo que respecta a la evolución mecánica de un material viscoelástico, si bien en este trabajo se ha hecho referencia al modelo molecular de Rouse, más recientemente se han

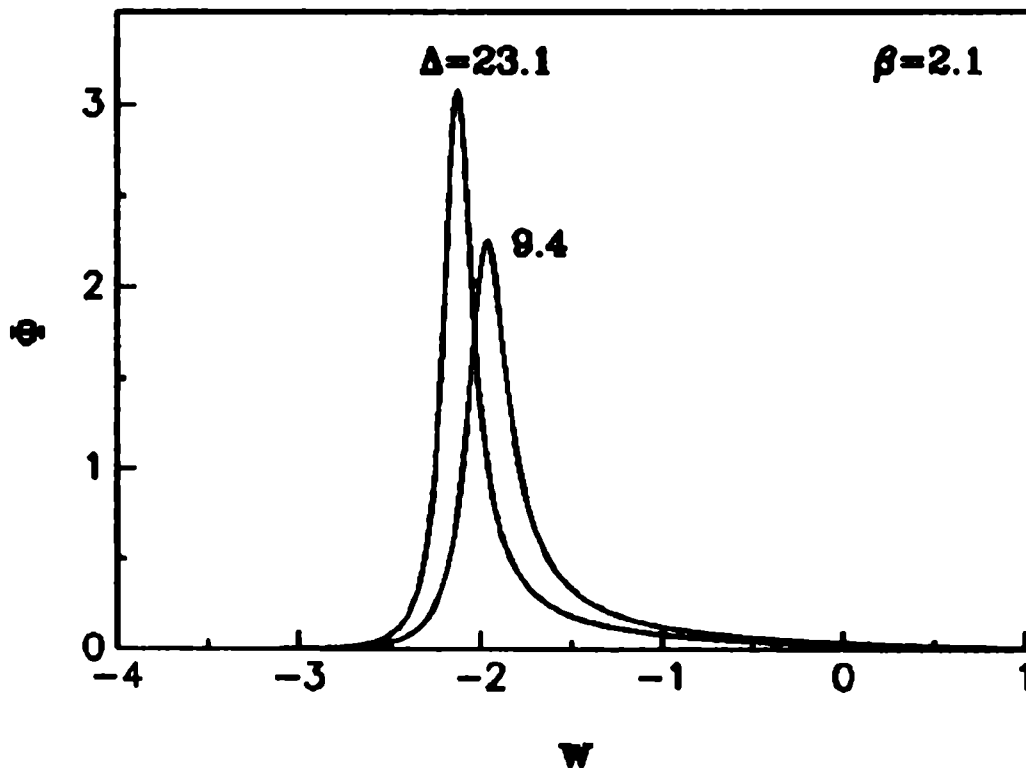


Figura IV.4: Espectros normalizados de relajación convertidos a partir de una distribución lognormal con $\beta = 2.1$.

desarrollado modelos moleculares que brindan una mejor aproximación de la estructura de la red polimérica. Estos modelos no han sido analizados en detalle ya que este trabajo se refiere a conceptos básicos como la superposición tiempo-temperatura y la interconversión de espectros, los cuales suelen emplearse para corroborar los modelos moleculares. Por otra parte, la estructura de los polímeros es tan compleja que aún en los modelos más recientes se siguen destacando las falencias para dar una descripción completa de los micromecanismos que actúan. Sin embargo, es interesante discutir brevemente qué sucede con los tiempos característicos correspondientes al modelo de una cadena reptante [18]–[21] que fuera posteriormente extendido para describir a un sistema de muchas cadenas ramificadas y entrecruzadas [22]. En este sistema se producen movimientos debido a tres procesos: reptación (movimientos de los segmentos de las cadenas), difusión de Einstein-Stokes y reordenamiento de los entrecruzamientos. De estos tres procesos, el comportamiento de una cadena ramificada es controlado fundamentalmente por la reptación, que aumenta exponencialmente de acuerdo a la longitud de las ramificaciones [23, cap. VIII], [24]. En efecto, para un dado peso molecular, la estructura de un polímero de cadenas ramificadas es más compacta que la de un polímero lineal, en consecuencia, la viscosidad del sistema (dada por el desplazamiento de las cadenas principales —difusión—) se reduce. Por otro lado, las ramificaciones aumentan el número de entrecruzamientos y,

por ende, la viscosidad aumenta. El primer proceso se manifiesta sólo cuando la cadena principal es muy larga, pero en general, el movimiento del sistema está controlado por la reptación de las ramificaciones, cuyo tiempo característico es [22]

$$\tau_{rep} = \tau(L, L_s) e^{\alpha L_s} \quad (\text{IV.6})$$

siendo L la longitud de la cadena principal, L_s la longitud de la cadena lateral, α una constante próxima a uno y $\tau(L, L_s)$ un factor pre-exponencial cuya dependencia con L_s es mucho menor que la exponencial, $e^{\alpha L_s}$.

La ec. IV.6 es válida para un sistema de cadenas monodispersas, pero al estudiar las propiedades mecánicas de una muestra polimérica, en general se trabaja con muestras polidispersas. Doi y Edwards [25] establecieron que la polidispersión de pesos moleculares ensancha el espectro y modifica cuantitativa y cualitativamente las conclusiones referidas a la reptación de un sistema de cadenas entrecruzadas. Además, como la dependencia del tiempo de relajación con el peso molecular es $\tau \propto M^3$ [26], aún cuando las ramificaciones sean prácticamente monodispersas, la polidispersión modifica mucho los tiempos de respuesta del sistema.

En particular, si la distribución de L_s siguiera una estadística gaussiana, la distribución de los tiempos característicos resultaría lognormal. Si bien esta conclusión teórica no ha sido corroborada por las experiencias de reptación realizadas hasta hoy, algunos análisis químicos de las estructuras moleculares hacen plausibles este tipo de distribución para la longitud de las ramificaciones [23, cap. VIII]. Entonces, los conceptos desarrollados en este trabajo así como las relaciones de recurrencia resumidas en el Apéndice D también podrían aplicarse a la teoría molecular de la cadena reptante.

Referencias

1. BS 903 Parte A 42 (1983).
2. F. R. Schwarzl, C. W. van der Wal y H. W. Bree, *La Chimica e L'Industria*, 54 (1972) 51.
3. P. Rouse, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1272.
4. F. Povolo y M. Fontelos, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1530.
5. F. Povolo y M. Fontelos, remitido a *J. Mater. Sci.*
6. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1980).
7. P. Feltham, *Brit. J. Appl. Phys.* 6 (1955) 26.
8. D. J. Plazek, *J. Polym. Sci.* 20 (1982) 729.
9. D. L. Plazek y D. J. Plazek, *Macromolecules* 16 (1983) 1469.
10. P. R. Saunders, D. M. Stern, S. F. Kurath, C. Sakoontakul y J. D. Ferry, *J. Colloid Sci.* 14 (1959) 222.
11. D. J. Plazek, E. Riande, H. Markovitz y N. Raghupathi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 17 (1979) 2189.
12. J. D. Ferry, L. D. Grandine, Jr. y E. R. Fitzgerald, *J. Appl. Phys.* 24 (1953) 911.
13. F. Povolo y C. L. Matteo, remitido a *Res Mechanica*.
14. A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 3786; *J. Appl. Phys.* 27 (1956) 673.
15. R. D. Andrews y A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.* 6 (1951) 221.
16. J. D. Ferry, en *Die Physik der Hochpolymeren*, Vol. IV, editor H. A. Stuart, Springer-Verlag, Berlin (1956).

17. F. Povoio y C. L. Matteo, *Il Nuovo Cimento*, en prensa.
18. O. Kramer, R. Greco, R. Neira y J. D. Ferry, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 12 (1974) 2361.
19. O. Kramer, R. Greco y J. D. Ferry, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 13 (1975) 1675.
20. G. Krauss, K. Rollman, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 15 (1977) 385.
21. M. Doi y S. F. Edwards, *J. Colloid Sci. Faraday Trans. II*, 74 (1978) 1789, 1802, 1818.
22. W. Graessley, T. Matsuda, J. Roovers y N. Hajichristidis, *Macromolecules* 9 (1976) 127.
23. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Londres (1979).
24. J. Klein, *Macromolecules* 11 (1978) 852.
25. M. Doi y S. F. Edwards, *J. Colloid. Sci.* 75 (1979) 38.
26. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* 16 (1974).

Capítulo V

Conclusiones

A partir de tres conjuntos de mediciones típicas de la literatura de polímeros se ha estudiado la superposición tiempo-temperatura y la validez de la curva maestra. Se estableció que el PSTT no se verifica rigurosamente, ya que las curvas experimentales medidas a diferentes temperaturas no satisfacen las propiedades de una familia de curvas que se relacionan por una traslación. En particular, se ha demostrado que las derivadas de las curvas experimentales medidas a diferentes temperaturas no pueden superponerse con paso de traslación alguno. Esto se debe a que los mecanismos que rigen el comportamiento mecánico de los polímeros son diferentes a cada temperatura. En consecuencia, cualquier extrapolación realizada a partir de las curvas individuales debe analizarse con cuidado ya que resulta difícil asignar algún significado físico a la curva maestra.

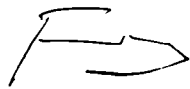
Aún puntualizando las inconsistencias en la construcción de una curva maestra, en este trabajo se ha desarrollado un procedimiento para reproducir el ajuste artificioso de las diferentes curvas individuales. Este procedimiento se basa en el modelo fenomenológico de un SAE con un tiempo de relajación variable. A partir de este procedimiento se pudo establecer que la curva maestra representa una especie de promedio de la evolución mecánica medida a cada temperatura. En efecto, la variación del tiempo de relajación se interpretó en términos de la entalpía que caracteriza a los diferentes micromecanismos de la red polimérica y el carácter más o menos cooperativo del movimiento de los segmentos de la red. Como conclusión de este modelo resulta que el PSTT y la relación WLF sólo son verificados por un polímero cuya evolución es producida por un único mecanismo estructural. Sin embargo, son varios los procesos que contribuyen a la evolución mecánica de un polímero amorfo de modo que, en un caso general, el PSTT sólo proporciona una extrapolación de la respuesta mecánica promedio del sistema. Por lo tanto, para estudiar el comportamiento viscoelástico se deben emplear curvas individuales extendidas sobre varios órdenes de magnitud de la escala de tiempo o frecuencia, que permitan determinar las correspondientes funciones de distribución.

En lo que respecta a las funciones de distribución, en este trabajo se mostró que si se considera la representación doble-logarítmica, se pueden calcular espectros incompletos o distorsionados. Entonces, se propusieron las funciones viscoelásticas normalizadas, como alternativa para una mejor aproximación del comportamiento viscoelástico. Por un lado, esta representación enfatiza las inconsistencias halladas para el PSTT. Por otra parte, a partir de estas funciones normalizadas se calculan espectros que también están normalizados, lo cual garantiza la inclusión de todos los procesos de relajación o de retardo, descartando la posibilidad de analizar un espectro truncado pues en ese caso la integral no sería igual a uno.

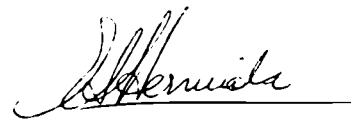
En lo que se refiere a la interconversión de los espectros normalizados, se ha establecido que ésta depende no sólo de los parámetros estadísticos asociados a la geometría de la distribución conocida sino también de la intensidad de relajación, Δ . Esta dependencia en Δ se ha ilustrado tanto para funciones de distribución acotadas como no acotadas, puntualizándose la discrepancia que existe cuando se consideran valores de Δ determinados a partir de una curva maestra. En efecto, considerando un espectro que puede ser más o menos complejo, para una intensidad de relajación típica de una curva maestra ($\Delta \cong 10^3$) se obtiene un espectro convertido que es prácticamente una delta de Dirac, independientemente de la distribución de partida. Esta dualidad en la forma de los espectros que describen a la misma microestructura es otra inconsistencia que desaparece al considerar las curvas individuales cuyas intensidades de relajación son hasta dos órdenes de magnitud menores que el valor de Δ de la curva maestra. Además, las intensidades de relajación de las curvas individuales son función de la temperatura y por lo tanto, los espectros convertidos a partir de cada curva individual también dependen de la temperatura. Luego, no satisfacen en PSTT, contradiciendo la suposición original que permitía construir la curva maestra.

En síntesis, si bien una pseudo-curva maestra puede proporcionar una extrapolación —aceptable desde el punto de vista tecnológico— para estudiar los mecanismos responsables de la evolución mecánica, se deben tratar individualmente cada una de las curvas medidas a las diferentes temperaturas. El análisis de estas curvas individuales requiere mejorar las actuales técnicas de medición no sólo en lo que se refiere a la precisión con que se determinan los datos sino también en lo que respecta a la extensión de las curvas que deben abarcar varios órdenes de magnitud de las escalas de tiempo o frecuencia. Aún así, no todos los segmentos de curva son “útiles”, sino solamente aquellos que incluyen puntos singulares a partir de los cuales se puedan calcular los valores límites de la propiedad medida y los parámetros del espectro. Es importante señalar, sin embargo, que las dificultades para cumplir estos requerimientos no justifican la utilización de una herramienta como la superposición tiempo-temperatura que, tal como se demuestra en este trabajo, presenta serias falencias conceptuales. Por el contrario, se debe continuar el estudio de

propiedades de las funciones viscoelásticas correspondientes a diferentes espectros, a fin de caracterizar los procesos físicos que definen el comportamiento mecánico de un material viscoelástico y su dependencia con la temperatura.



Director de tesis



Tesista

Apéndice A

El modelo de cuatro parámetros y el sólido anelástico elemental

El modelo fenomenológico más simple para describir el comportamiento mecánico de un material viscoelástico es el modelo de cuatro parámetros, representado en la Fig. I.5 (a) del capítulo I. Cabe señalar que en dicha figura el modelo está asociado con un ensayo de torsión ya que los elementos elásticos se caracterizan por sus módulos de corte; si se realiza un ensayo de tracción, es aplicable el mismo modelo considerando los respectivos módulos de Young E_1 y E_2 .

Para determinar la ecuación diferencial que describe la relación σ - ϵ del modelo se debe tener en cuenta que:

- dos elementos (resorte o amortiguador) dispuestos en serie están sometidos a la misma tensión mientras que la deformación del sistema es la suma de las deformaciones de cada elemento.
- dos elementos conectados en paralelo sufren la misma deformación y la tensión neta aplicada es la suma de las tensiones ejercidas sobre cada elemento.

Es decir que al aplicar una tensión σ , el modelo experimentará una deformación total ϵ tal que

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \quad (\text{A.1})$$

siendo, ϵ_1 la deformación del amortiguador de viscosidad η_o , ϵ_2 la del resorte de módulo G_1 y ϵ_3 la del paralelo del resorte de módulo G_2 y el amortiguador de viscosidad η_2 .

Por otra parte, σ es la tensión ejercida tanto sobre el amortiguador con η_o , como sobre el resorte de módulo G_1 y el paralelo. Luego

$$\sigma = \eta_o \dot{\epsilon}_1 \quad (\text{A.2})$$

$$\sigma = G_1 \varepsilon_2 \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma = G_2 \varepsilon_3 + \eta_2 \dot{\varepsilon}_3 \quad (\text{A.4})$$

Derivando las ecs. A.2 a A.4 respecto del tiempo y reemplazándolas en la derivada segunda de A.1 se llega a la siguiente ecuación diferencial que caracteriza al modelo de cuatro parámetros

$$\dot{\varepsilon} + \frac{\eta_2}{G_2} \ddot{\varepsilon} = \frac{1}{\eta_0} \sigma + \left[\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} + \frac{\eta_2}{G_2 \eta_0} \right] \dot{\sigma} + \frac{\eta_2}{G_1 G_2} \ddot{\sigma} \quad (\text{A.5})$$

Esta ecuación describe la evolución temporal de la tensión y la deformación de un material viscoelástico lineal que tiene: una respuesta elástica instantánea caracterizada por G_1 , una componente viscoelástica asociada a G_2 y η_2 y un estado estacionario en el cual fluye como un líquido de viscosidad η_0 .

Ahora bien, un sólido viscoelástico con enlaces entrecruzados no tiene posibilidades de fluir, es decir que η_0 tiende a infinito, en cuyo caso la ec. A.5 se reduce a

$$\varepsilon + \frac{\eta_2}{G_2} \dot{\varepsilon} = \left(\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \right) \sigma + \frac{\eta_2}{G_1 G_2} \dot{\sigma} \quad (\text{A.6})$$

que es la ecuación diferencial asociada al sólido anelástico elemental (SAE) representado en la Fig. I.5 (b). Como aplicación de esta ecuación diferencial se consideran las evoluciones del SAE ante un ensayo cuasiestático y ante un ensayo dinámico donde se impone al sistema una tensión sinusoidal.

En efecto, en primer lugar el SAE se somete instantáneamente a partir de $t = 0$ a una deformación uniaxial ε_0 constante con lo cual $\dot{\varepsilon} = 0$. Entonces la ec. A.6 se reduce a

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \right) \sigma + \frac{\eta_2}{G_1 G_2} \dot{\sigma} \quad (\text{A.7})$$

Considerando la condición inicial $\sigma(t = 0) = G_1 \varepsilon_0$, esto es, la tensión elástica instantánea, la solución de la ec. A.7 resulta

$$\sigma(t) = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \varepsilon_0 + \frac{G_1^2}{G_1 + G_2} \varepsilon_0 e^{-t/\tau_e} \quad (\text{A.8})$$

donde $\tau_e = \eta_2/(G_1 + G_2)$ es el tiempo de relajación del SAE. Como puede deducirse fácilmente a partir de la ec. A.7, el cociente $\sigma(t)/\varepsilon_0$ es independiente de la deformación aplicada ε_0 , resultado que caracteriza a un medio lineal. Por lo tanto, la evolución de este ensayo cuasiestático puede describirse a través del módulo de relajación

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} + \frac{G_1^2}{G_1 + G_2} e^{-t/\tau_e} \quad (\text{A.9})$$

Además, definiendo el módulo instantáneo

$$G_g = G(t = 0) = G_1 \quad (\text{A.10})$$

y el módulo de equilibrio

$$G_e = G(t \rightarrow \infty) = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \quad (\text{A.11})$$

la ec. A.9 puede expresarse como

$$G(t) = G_e + \delta G e^{-t/\tau_e} \quad (\text{A.12})$$

donde $\delta G = G_g - G_e$ es la variación del módulo, que dividida por G_e da la intensidad de relajación relativa

$$\Delta = \frac{\delta G}{G_e} = \frac{G_1}{G_2} \quad (\text{A.13})$$

De esta manera, las variables macroscópicas τ_e , G_g y G_e (o τ_e , uno de los módulos límites y Δ), determinadas a partir de la experiencia de relajación de tensiones, se relacionan con los parámetros del micromecanismo anelástico descrito por un SAE. Un resultado análogo se obtiene si se considera un ensayo de termofluencia. En este caso la evolución del sistema viene dada por la adaptabilidad de termofluencia

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_o} = J_g + \delta J [1 - e^{-t/\tau_\sigma}] \quad (\text{A.14})$$

donde $J_g = G_g^{-1}$, $J_e = G_e^{-1}$, $\delta J = J_e - J_g$ y $\tau_\sigma = \eta_2/G_2$ es el tiempo de retardo que caracteriza al SAE (se emplea el subíndice σ para diferenciarlo del tiempo de relajación τ_e).

Ahora bien, si se aplica una tensión sinusoidal de corte que, en notación compleja se expresa como

$$\sigma = \sigma_o e^{i\omega t} \quad (\text{A.15})$$

siendo σ_o la amplitud y ω la frecuencia angular, la ecuación diferencial A.6 resulta

$$\varepsilon + \tau_\sigma \dot{\varepsilon} = [J_e + i J_g \omega \tau_\sigma] \sigma \quad (\text{A.16})$$

La solución de esta ecuación es de la forma

$$\varepsilon = \varepsilon_o e^{i(\omega t - \phi)} \quad (\text{A.17})$$

es decir, una deformación sinusoidal con la misma frecuencia angular ω , retrasada en ϕ respecto a la tensión σ y de amplitud ε_o . Luego, reemplazando la ec. A.17 en A.16 se obtiene la adaptabilidad dinámica

$$J^* = \frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{J_e + i J_g \omega \tau_\sigma}{1 + i \omega \tau_\sigma} \quad (\text{A.18})$$

que puede expresarse en términos de sus componentes real e imaginaria como

$$J' = \frac{J_e + J_g(\omega \tau_\sigma)^2}{1 + (\omega \tau_\sigma)^2} = J_g + \frac{\delta J}{1 + (\omega \tau_\sigma)^2} \quad (\text{A.19})$$

y

$$J'' = \frac{\delta J \omega \tau_\sigma}{1 + (\omega \tau_\sigma)^2} \quad (\text{A.20})$$

respectivamente.

Por su parte, la tangente de pérdida resulta

$$\text{tg } \phi = \frac{J''}{J'} = \frac{\delta J \omega \tau_\sigma}{J_e + J_g (\omega \tau_\sigma)^2} \quad (\text{A.21})$$

Luego, a partir de la ec. A.6 se puede calcular la evolución en tiempo o en frecuencia de todas las propiedades mecánicas del SAE, resumidas en la Tabla A.1, para el caso de esfuerzos de corte (para ensayos de tracción se reemplazan los valores G y J por E y D , respectivamente).

ENSAYO	EXCITACION	RESPUESTA MECANICA
relajación de tensiones	$\varepsilon(t) = \varepsilon_o = \text{constante}$	$G(t) = G_e + \delta G e^{-t/\tau}$
termofluencia	$\sigma(t) = \sigma_o = \text{constante}$	$J(t) = J_g + \delta J [1 - e^{-t/\tau}]$
dinámico	$\varepsilon(t) = \varepsilon_o e^{i\omega t}$	$G'(\omega) = G_g - \frac{\delta G}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2}$ $G''(\omega) = \frac{\delta G \omega \tau_\sigma}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2}$ $\text{tg } \phi = \frac{G''}{G'} = \frac{\delta G \omega \tau_\sigma}{G_g + G_e \omega^2 \tau_\sigma^2}$
	$\sigma(t) = \sigma_o e^{i\omega t}$	$J' = J_g + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2}$ $J''(\omega) = \frac{\delta J \omega \tau_\sigma}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2}$ $\text{tg } \phi = \frac{J''}{J'} = \frac{\delta J \omega \tau_\sigma}{J_e + J_g \omega^2 \tau_\sigma^2}$
$\delta G = G_g - G_e \quad \delta J = J_e - J_g \quad \frac{\delta G}{G_e} = \Delta = \frac{\delta J}{J_g}$ $J_g = G_g^{-1} \quad J_e = G_e^{-1} \quad \tau_\sigma = \tau_e (1 + \Delta)$		

Tabla A.1: Respuesta del SAE ante las diferentes solicitaciones mecánicas en corte.

Apéndice B

Interconversión de espectros

A partir del principio de superposición de Boltzmann [1, pág. 31], se establece que la deformación producida en un medio lineal al instante t cuando se aplica una tensión $\sigma(t)$ es:

$$\varepsilon(t) = J_g \left\{ \sigma(t) + \int_{-\infty}^t \sigma(\tau) \left[\frac{1}{J_g} \frac{dJ(t-\tau)}{d\tau} \right] d\tau \right\} \quad (\text{B.1})$$

donde $(dJ/d\tau)/J_g$ es la velocidad de termofluencia. Por su parte, la tensión necesaria para producir una deformación $\varepsilon(t)$ también puede expresarse, usando el principio de superposición como

$$\sigma(t) = G_g \left\{ \varepsilon(t) - \int_{-\infty}^t \varepsilon(\tau) \left[-\frac{1}{G_g} \frac{dG(t-\tau)}{d\tau} \right] d\tau \right\} \quad (\text{B.2})$$

siendo $-(dG/d\tau)/G_g$ la velocidad de relajación de tensiones en el sistema. Las ecuaciones B.1 y B.2 son expresiones equivalentes del principio de superposición y, a partir de ellas se puede establecer la relación entre las adaptabilidades y los módulos. En efecto, en el caso particular de una tensión $\sigma = e^{pt}$, donde p es una constante real no negativa o compleja, considerando que

$$\int_{-\infty}^t e^{pt} f(t-\tau) d\tau = e^{pt} \int_0^{\infty} e^{-pu} f(u) du \quad (\text{B.3})$$

las ecuaciones B.1 y B.2 resultan

$$\varepsilon(t) = J_g e^{pt} \left\{ 1 + \int_0^{\infty} \frac{1}{J_g} \frac{dJ(u)}{du} e^{-pu} du \right\} \quad (\text{B.4})$$

$$e^{pt} = G_g \left\{ \varepsilon(t) - \int_0^{\infty} \varepsilon(t-u) \left[-\frac{1}{G_g} \frac{dG(u)}{du} \right] du \right\} \quad (\text{B.5})$$

Reemplazando la ec. B.4 en la ec. B.5 queda [2]

$$\bar{\mathcal{L}}(p) + \mathcal{L}(p) \bar{\mathcal{L}}(p) - \mathcal{L}(p) = 0 \quad (\text{B.6})$$

siendo

$$\mathcal{L}(p) = \int_0^\infty \frac{1}{J_g} \frac{dJ(u)}{du} e^{-pu} du \quad (\text{B.7})$$

y

$$\bar{\mathcal{L}}(p) = \int_0^\infty -\frac{1}{G_g} \frac{dG(u)}{du} e^{-pu} du \quad (\text{B.8})$$

las transformadas de Laplace de las velocidades de termofluencia y relajación de tensiones, respectivamente. La ec. B.6 es la relación fundamental entre las evoluciones cuasiestáticas de módulo y adaptabilidad. Estas evoluciones también pueden expresarse mediante las funciones de distribución de tiempos de retardo y relajación, \mathcal{F} y $\bar{\mathcal{F}}$, respectivamente, según

$$J(t) = J_g \left\{ \frac{J_e}{J_g} - \Delta \int_0^\infty \mathcal{F} e^{-t/\tau} d\tau \right\} \quad (\text{B.9})$$

$$G(t) = G_g \left\{ \frac{G_e}{G_g} + \frac{\Delta}{1+\Delta} \int_0^\infty \bar{\mathcal{F}} e^{-t/\tau} d\tau \right\} \quad (\text{B.10})$$

Las funciones \mathcal{F} y $\bar{\mathcal{F}}$ están normalizadas, esto es,

$$\int_0^\infty \mathcal{F}(\tau) d\tau = \int_0^\infty \bar{\mathcal{F}}(\tau) d\tau \quad (\text{B.11})$$

y se relacionan con los espectros de retardo según

$$L(\ln \tau) d \ln \tau = \delta J \mathcal{F} \tau d\tau \quad (\text{B.12})$$

$$H(\ln \tau) d \ln \tau = \delta G \bar{\mathcal{F}} \tau d\tau \quad (\text{B.13})$$

Luego, las velocidades de evolución de los ensayos cuasiestáticos resultan

$$\frac{1}{J_g} \frac{dJ(t)}{dt} = \Delta \int_0^\infty \mathcal{F}(\tau) e^{-t/\tau} \frac{d\tau}{\tau} \quad (\text{B.14})$$

$$-\frac{1}{G_g} \frac{dG(t)}{dt} = \frac{\Delta}{1+\Delta} \int_0^\infty \bar{\mathcal{F}}(\tau) e^{-t/\tau} \frac{d\tau}{\tau} \quad (\text{B.15})$$

Efectuando el cambio de variables $s = \tau^{-1}$, las ecs. B.14 y B.15 quedan

$$\frac{1}{J_g} \frac{dJ(t)}{dt} = \int_0^\infty \rho(s) e^{-ts} ds \quad (\text{B.16})$$

y

$$-\frac{1}{G_g} \frac{dG(t)}{dt} = \int_0^\infty \bar{\rho}(s) e^{-ts} ds \quad (\text{B.17})$$

siendo

$$\rho(s) = \Delta \frac{\mathcal{F}(1/s)}{s} \quad (\text{B.18})$$

y

$$\bar{\rho}(s) = \frac{\Delta}{1+\Delta} \frac{\bar{\mathcal{F}}(1/s)}{s} \quad (\text{B.19})$$

Luego, calculando las transformadas de Laplace de las ecs. B.16 y B.17 se obtienen

$$\mathcal{L}(p) = \int_0^{\infty} \frac{\rho(s)}{s+p} ds \quad (\text{B.20})$$

$$\bar{\mathcal{L}}(p) = \int_0^{\infty} \frac{\bar{\rho}(s)}{s+p} ds \quad (\text{B.21})$$

que son dos ecuaciones cuya forma funcional es la de una transformación integral de Stieltjes [3, pág. 338], cuya inversión permite expresar a la función $\bar{\rho}$ como

$$\bar{\rho}(p) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} [\bar{\mathcal{L}}(-p - i\delta) - \mathcal{L}(-p + i\delta)] \quad (\text{B.22})$$

Por su parte, de la ec. B.6

$$\bar{\mathcal{L}}(p) = \frac{\mathcal{L}(p)}{1 + \mathcal{L}(p)} \quad (\text{B.23})$$

con lo cual la ec. B.22 resulta

$$\bar{\rho}(p) = \frac{1}{2\pi i} \frac{\lim_{\delta \rightarrow 0} \mathcal{L}(-p - i\delta) - \lim_{\delta \rightarrow 0} \mathcal{L}(-p + i\delta)}{[1 + \lim_{\delta \rightarrow 0} \mathcal{L}(-p - i\delta)][1 + \lim_{\delta \rightarrow 0} \mathcal{L}(-p + i\delta)]} \quad (\text{B.24})$$

Ahora bien, usando la ec. B.20

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \mathcal{L}(-p - i\delta) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \frac{\rho(s)(s-p)ds}{(s-p)^2 + \delta^2} + \lim_{\delta \rightarrow 0^+} i\delta \int_0^{\infty} \frac{\rho(s)ds}{(s-p)^2 + \delta^2} \quad (\text{B.25})$$

La primera integral se puede evaluar en términos del valor principal de Cauchy cuando $\delta = 0$, mientras que la segunda integral se resuelve considerando que

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{\delta}{(s-p) + \delta^2} = \pi \tilde{\delta}(s-p) \quad (\text{B.26})$$

siendo $\tilde{\delta}$ la función delta de Dirac. Luego, el límite del segundo término vale $i\pi\rho(p)$, con lo cual

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \mathcal{L}(-p \mp i\delta) = \int_0^{\infty} \frac{\rho(s)}{s-p} ds \pm i\pi\rho(p) \quad (\text{B.27})$$

Es decir que, $\mathcal{L}(-p + i\delta)$ y $\mathcal{L}(-p - i\delta)$ son funciones conjugadas cuyos límites suelen indicarse como $\mathcal{L}(p e^{-i\pi})$. Entonces, la ec. B.24 se expresa como

$$\bar{\rho}(p) = \frac{1}{\pi} \frac{\Im \mathcal{L}(p e^{-i\pi})}{[1 + \Re \mathcal{L}(p e^{-i\pi})]^2 + [\Im \mathcal{L}(p e^{-i\pi})]^2} \quad (\text{B.28})$$

y usando la ec. B.27, se puede calcular $\bar{\rho}$ a partir de ρ según

$$\bar{\rho}(p) = \frac{\rho(p)}{[1 + \int_0^{\infty} \frac{\rho(s)ds}{s-p}]^2 + \pi^2 \rho^2(p)} \quad (\text{B.29})$$

Análogamente, se puede ver que

$$\rho(p) = \frac{\bar{\rho}(p)}{\left[1 - \int_0^\infty \frac{\bar{\rho}(s) ds}{s-p}\right]^2 + \pi^2 \bar{\rho}^2(p)} \quad (\text{B.30})$$

Reemplazando las definiciones de ρ y $\bar{\rho}$ en las ecs. B.29 y B.30 resultan

$$\bar{\mathcal{F}}(\tau) = \frac{(1 + \Delta) \mathcal{F}(\tau)}{\left[1 + \int_0^\infty \frac{\mathcal{F}(u) du}{1-u/\tau}\right]^2 + \pi^2 \Delta^2 \tau^2 \mathcal{F}^2(\tau)} \quad (\text{B.31})$$

$$\mathcal{F}(\tau) = \frac{(1 + \Delta) \bar{\mathcal{F}}(\tau)}{\left[1 - \Delta \int_0^\infty \frac{\bar{\mathcal{F}}(u) du}{\tau/u-1}\right]^2 + \pi^2 \Delta^2 \tau^2 \bar{\mathcal{F}}^2(\tau)} \quad (\text{B.32})$$

Finalmente, si se consideran las ecs. B.12 y B.13 se obtienen las siguientes fórmulas de interconversión de espectros

$$H(\ln \tau) = \frac{L(\ln \tau)}{\left[J_g + \int_{-\infty}^\infty \frac{L(\ln u) d(\ln u)}{1-u/\tau} - \frac{\tau}{\eta_0}\right]^2 + \pi^2 L^2(\ln \tau)} \quad (\text{B.33})$$

$$L(\ln \tau) = \frac{H(\ln \tau)}{\left[G_e - \int_{-\infty}^\infty \frac{H(\ln u) d(\ln u)}{\tau/u-1}\right]^2 + \pi^2 H^2(\ln \tau)} \quad (\text{B.34})$$

Referencias

1. A. S. Nowick y B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York (1967).
2. B. Gross, J. Appl. Phys. 18 (1947) 212.
3. D. V. Widder, *The Laplace Transform*, 5ª edición, Princeton, University Press, New Jersey (1959).

Apéndice C

Determinación de las funciones de distribución

La función de distribución de los tiempos de relajación que caracterizan la evolución mecánica de un polímero, en general debe determinarse a partir de una ecuación integral como la siguiente

$$V(x) = C + \int_{-\infty}^{\infty} D(u) v(x-u) du \quad (C.1)$$

siendo $x = \ln t$ o $-\ln \omega$, V la propiedad viscoelástica medida, C una constante, $D(u)$ el espectro a determinar y $v(x-u)$ la dependencia en tiempo o frecuencia de la propiedad mecánica correspondiente al SAE. Para resolver esta ecuación se pueden aplicar los métodos analítico, aproximado o indirecto.

C.1 Método analítico

En primer lugar se consideran las funciones cuasiestáticas $G(t)$ y $J(t)$, las cuales pueden expresarse como transformadas de Laplace de sus respectivos espectros [1]. En efecto, siendo $s = \tau^{-1}$, estas funciones cuasiestáticas pueden expresarse como

$$G(t) - G_g = \int_0^{\infty} \frac{H(\ln s)}{s} e^{-ts} ds \quad (C.2)$$

$$J_e^{(o)} + \frac{t}{\eta_o} - J(t) = \int_0^{\infty} \frac{L(-\ln s)}{s} e^{-ts} ds \quad (C.3)$$

Es decir que los espectros de relajación y retardo pueden determinarse como las antitransformadas de Laplace de las funciones $[G(t) - G_g]$ y $[J_e^{(o)} + t/\eta_o - J(t)]$, respectivamente.

Sin embargo, hay funciones cuya antitransformada es muy difícil de calcular y, en ese caso resulta conveniente el uso de la transformación de Stieltjes. Efectivamente,

multiplicando ambos miembros de las ecs. C.2 y C.3 por el factor e^{-tp} (p : número complejo o real no negativo) e integrando sobre t , se obtiene la ecuación de Stieltjes [2]

$$\phi(p) = \int_0^{\infty} \frac{F(\xi) d\xi}{p + \xi} \quad (C.4)$$

donde

$$\begin{aligned} \phi(p) &= \int_0^{\infty} [G(t) - G_0] e^{-tp} dt \\ F(\xi) &= \frac{H(\xi)}{\xi} \\ \phi(p) &= \int_0^{\infty} \left[J_e^{(0)} + \frac{t}{\eta_0} - J(t) \right] e^{-tp} dt \\ F(\xi) &= \frac{L(\xi)}{\xi} \end{aligned}$$

según se considere el módulo de relajación o la adaptabilidad de termofluencia, respectivamente.

Por otra parte, se puede demostrar fácilmente que las funciones viscoelásticas dinámicas pueden expresarse en términos de la transformación de Stieltjes

$$\phi(p) = \int_0^{\infty} \frac{\xi^{-\alpha} F(\xi^{-1/2}) d\xi}{p + \xi} \quad (C.5)$$

donde $F(\xi) = H(\xi)$ (ó $L(\xi)$) y

$$\alpha = \begin{cases} 0.5 & \text{para } G' \text{ o } J' \\ 1 & \text{para } G'' \text{ o } J'' \end{cases}$$

La solución de la ecuación integral de Stieltjes es

$$F(\xi) = \frac{1}{2\pi i} \left[\phi(p e^{i\pi}) - \phi(p e^{-i\pi}) \right]_{p=\xi} \quad (C.6)$$

Entonces, para poder calcular una función de distribución a partir de las transformadas de Laplace o de Stieltjes es necesario conocer la expresión analítica de la propiedad mecánica medida. Para determinar estas funciones resulta particularmente útil el procedimiento del único tiempo de relajación desarrollado en el capítulo III de este trabajo.

C.2 Métodos aproximados

Estos métodos consisten en simplificar el integrando de la ec. C.1, reemplazando la función $v(x-u)$ por expresiones aproximadas. en efecto, el método de aproximación más simple, conocido como regla de Alfrey [3] establece una primera aproximación de las funciones

de distribución, considerando la derivada de la propiedad mecánica medida. Por ejemplo, para un ensayo de relajación de tensiones, considerando $x = \ln t$ y $u = \ln \tau$, se tiene

$$G(x) - G_e = \int_0^\infty H(u) e^{-e^{x-u}} du \quad (C.7)$$

El factor $e^{-e^{x-u}}$ que aparece en el integrando puede ser aproximado a primer orden por la función de Heaviside $\vartheta(u - x)$ que vale cero si $u - x < 0$ y uno, si $u - x > 0$. De esta manera la ec. C.7 resulta

$$G(x) - G_e = \int_x^\infty H(u) du \quad (C.8)$$

Luego, derivando la ecuación anterior respecto de x , se obtiene

$$-\left. \frac{dG(x)}{dx} \right|_{x=u} = H(u) \quad (C.9)$$

es decir que el espectro de relajación a primer orden es directamente la derivada de la curva de relajación del módulo $G(x)$.

La ec. C.9 no es suficientemente precisa para calcular un espectro, excepto si éste varía muy lentamente en función de τ . Entonces, para mejorar el orden de la aproximación, se han desarrollado varios métodos entre los cuales se puede citar el método de Ferry-Williams [4]. Continuando con el ejemplo de un ensayo de relajación de tensiones, mediante este método resulta

$$H(u) = -M(m) G(x) \left. \frac{d \log G(x)}{dx} \right|_{x=u} \quad (C.10)$$

donde $M(m) = 1/\Gamma(m+1)$, m es la pendiente de un gráfico doble-logarítmico de H versus τ y Γ es la función gamma.

También Schwarzl y Staverman [5] desarrollaron un método de aproximación a segundo orden estableciendo que

$$H(u) = -\left. \frac{dG(x)}{dx} \right|_{x=u+\log 2} + \left. \frac{d^2 G(x)}{dx^2} \right|_{x=u+\log 2} \quad (C.11)$$

mientras que Tschoegl [6] calculó otra aproximación a segundo orden dada por

$$H(u) = -\left. \frac{dG(x)}{dx} \right|_{x=u-\frac{1}{2} \log 2} + \frac{1}{3} \left. \frac{d^2 G(x)}{dx^2} \right|_{x=u-\frac{1}{2} \log 2} \quad (C.12)$$

Si bien las ecs. C.11 y C.12 incluyen las derivadas de $G(x)$ evaluadas en $t = 2\tau$ y $t = \tau/\sqrt{2}$, respectivamente, es difícil precisar cuál es la expresión más adecuada.

Tschoegl también desarrolló un método de aproximación a órdenes superiores que requería calcular las derivadas de tercer orden y aún las de orden superior de la curva

experimental cuya determinación es muy poco precisa y, en consecuencia casi no tiene aplicación.

Las expresiones de los espectros aproximados correspondientes a todas las funciones viscoelásticas han sido compendiadas por Ferry [5], Tschoegl [6] y otros autores. Sin embargo, como ejemplo de la aplicación de estos métodos aproximados a las funciones dinámicas a continuación se indican las expresiones correspondientes al espectro de retardo determinado a segundo orden a partir de la componente real de la adaptabilidad dinámica [6]

$$L(\tau) = - \left[\frac{dJ'}{d \ln \omega} + \frac{1}{2} \frac{d^2 \ln J'}{d(\ln \omega)^2} \right] \Big|_{\omega=(\sqrt{2}\tau)^{-1}} \quad (\text{C.13})$$

o

$$L(\tau) = - \left[\frac{dJ'}{d \ln \omega} - \frac{1}{2} \frac{d^2 \ln J'}{d(\ln \omega)^2} \right] \Big|_{\omega=(\tau/\sqrt{2})^{-1}} \quad (\text{C.14})$$

según se considere la pendiente negativa o positiva de $L(\tau)$, respectivamente.

C.3 Método indirecto

Consiste en proponer una función de distribución cuyos parámetros se determinan ajustando la curva de la propiedad viscoelástica medida. Es importante observar que hay varias funciones de distribución que, dentro del error experimental, pueden ajustarse a la curva medida, aunque sus características e interpretación física sean muy diferentes. Por ejemplo, una curva de relajación de tensiones podría ser igualmente aproximada por un espectro rectangular que por uno lognormal, sin embargo, los significados físicos de estas dos distribuciones son muy diferentes. Luego, para distinguir entre dos espectros que ajustan de igual manera una curva experimental, se debe considerar cuál de los dos aproxima mejor la derivada de esa curva. De esta manera, imponiendo más condiciones a la función de distribución propuesta, se puede precisar si corresponde a la propiedad medida y cuáles son los parámetros que la caracterizan.

Las funciones de distribución también pueden determinarse a través de las relaciones de recurrencia de las diferentes propiedades mecánicas que dependen del espectro que se considere. En efecto, estas relaciones combinan las funciones viscoelásticas, sus derivadas y los parámetros del espectro; en particular, en el Apéndice D se detallan las correspondientes a la distribución lognormal. De esta manera, por ejemplo, si se ha determinado la curva G' versus $\log \omega$ y ésta resulta simétrica respecto a su punto de inflexión, entonces el espectro de relajación correspondiente es simétrico. En particular, podría tratarse de una distribución lognormal de modo que, en primer lugar se trata de establecer si las relaciones de recurrencia de la Tabla D.2 del Apéndice D se verifican. Si la respuesta es afirmativa entonces estas relaciones de recurrencia también permiten determinar el valor

del parámetro β . En caso contrario, se pueden considerar las relaciones de recurrencia de otras distribuciones. Estas relaciones, útiles para precisar las características de ciertos espectros, han sido aplicadas no sólo a mediciones dinámicas [7,8] sino también a propiedades cuasiestáticas [9,10].

Referencias

1. D. V. Widder, *The Laplace Transform*, 5ª edición, Princeton, University Press, New Jersey (1959).
2. J. Rey pastor, P. Pi Calleja y C. A. Trejo, *Análisis Matemático*, Vol. III, Ed. Kapelusz, Buenos Aires (1956).
3. T. Alfrey y P. Doty, J. Appl. Phys. 16 (1945) 700.
4. J. D. Ferry y M. L. Williams, J. Colloid Sci. 7 (1952) 347.
5. F. Schwarzl y A. J. Staverman, Appl. Sci. Research A4 (1953) 127.
6. N. W. Tschoegl, Trans. Soc. Rheology, 10 (1971) 582,595; 12 (1973) 82.
7. F. Povolo y C. L. Matteo, Il Nuovo Cimento, en impresión.
8. F. Povolo y C. L. Matteo, remitido a Res Mechanica.
9. F. Povolo, Res Mechanica, 31 (1990) 343.
10. F. Povolo y Élida B. Hermida, Phys. Stat. Sol. (b) 151 (1989) 71.

Apéndice D

Relaciones de recurrencia de las funciones viscoelásticas asociadas a un espectro lognormal

Si $G(t)$ es el módulo de relajación de tensiones, en general puede expresarse como

$$G(t) = G_e + (G_g - G_e) \varphi(t) \quad (\text{D.1})$$

donde $\varphi(t)$ es la función normalizada de relajación de tensiones que vale uno para $t = 0$ y decrece monótonamente hasta cero cuando $t \rightarrow \infty$. En particular, para un espectro lognormal de parámetros τ_m y β , la función φ resulta

$$\varphi(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-w^2} e^{-e^{y-\beta w}} dw \quad (\text{D.2})$$

Análogamente, en un ensayo de termofluencia la adaptabilidad puede expresarse en términos de la adaptabilidad normalizada ψ según

$$J(t) = J_g + (J_e - J_g) \psi(t) \quad (\text{D.3})$$

siendo ψ una función creciente que varía desde cero para $t = 0$ hasta uno cuando $t \rightarrow \infty$. Si el espectro de retardo es lognormal entonces, utilizando la variable y , queda

$$\psi(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^\infty e^{-w^2} [1 - e^{-e^{y-\beta w}}] dw \quad (\text{D.4})$$

Luego, de acuerdo a la ec. D.2

$$\psi(y) = 1 - \varphi(y) \quad (\text{D.5})$$

con lo cual, las relaciones de recurrencia propuestas para $\varphi(y)$ pueden extenderse a $\psi(y)$.

Definiendo la constante $u = \beta/2$, la Tabla D.1 resume las principales relaciones de recurrencia correspondientes a la función φ .

Tabla D.1: Relaciones de recurrencia y valores especiales de las funciones cuasiestáticas normalizadas [1].

$$\begin{aligned}
 \varphi_u(y, u) &= 2u \varphi_{vv}(y, u) \\
 \varphi(y, u) &= -e^{u^2-v} \varphi_v(y - 2u^2, u) \\
 \varphi_v(y, u) &= -e^{v+u^2} \varphi(y + 2u^2, u) \\
 \varphi_{vv}(y, u) &= \varphi_v(y, u) - e^{v+u^2} \varphi_v(y + 2u^2, u) \\
 \varphi_v(y, u) &= e^{u^2-v} [\varphi_v(y - 2u^2, u) - \varphi_{vv}(y - 2u^2, u)] \\
 \varphi_v(y, u) &= -e^{u^2-v} \varphi_v(y - 2u^2, u) - \varphi(y, u) \\
 \varphi_{vv}(y, u) &= -e^{v+u^2} \varphi(y + 2u^2, u) + e^{4u^2+2v} \varphi(y + 4u^2, u) \\
 \varphi(u^2, u) &= -\varphi(-u^2, u) \\
 \varphi_v(y + 2u^2, u) &= -e^{3u^2+v} \varphi(y + 4u^2, u) \\
 \varphi_{vv}(-u^2, u) &= \varphi_v(-u^2, u) - \varphi_v(u^2, u) \\
 \varphi(2u^2, u) &= -e^{-u^2} \varphi_v(0, u) \\
 \varphi(0, u) &= -\varphi_v(-2u^2, u) e^{u^2} \\
 \varphi_v(-\frac{u^2}{2}, u) &= -e^{-u^2/2} \varphi(\frac{3}{2}u^2, u)
 \end{aligned}$$

En lo que respecta a las funciones dinámicas, las componentes real e imaginaria del módulo dinámico de un material caracterizado por un espectro lognormal son

$$G'(x) = G_g - (G_g - G_e) f_1(x) \quad (D.6)$$

$$G''(x) = (G_g - G_e) f_2(x) \quad (D.7)$$

donde

$$f_1(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-w^2} dw}{1 + e^{2(x+\beta w)}} \quad (D.8)$$

y

$$f_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-w^2} e^{x+\beta w} dw}{1 + e^{2(x+\beta w)}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w^2} \operatorname{sech}(x + \beta w) dw \quad (D.9)$$

son las funciones normalizadas definidas para $x = \ln(\omega \tau_m)$. Estas mismas funciones se utilizan para describir las componentes real e imaginaria de la adaptabilidad dinámica según

$$J'(x) = J_e - (J_e - J_g) f_1(x) \quad (D.10)$$

$$J''(x) = (J_e - J_g) f_2(x) \quad (D.11)$$

Entonces las relaciones de recurrencia y los valores especiales de las funciones f_1 y f_2 pueden aplicarse a los ensayos dinámicos realizados a amplitud de tensión o de deformación constante.

Tabla D.2: Propiedades matemáticas de las funciones dinámicas normalizadas correspondientes a una función de distribución lognormal [2].

$f_1(x, \beta)$
$f_1(x, \beta) = 1 - f_1(-x, \beta)$ $f_1(x - \beta^2, \beta) = 1 - e^{2x - \beta^2} f_1(x, \beta)$ $f_1(x, \beta) = 1 - e^{2x + \beta^2} f_1(x + \beta^2, \beta)$ $f_1(x - \beta^2, \beta) = 1 - e^{2x - \beta^2} + e^{4x} f_1(x + \beta^2, \beta)$ $f_{1x}(x, \beta) = -2e^{2x + \beta^2} f_1(x + \beta^2, \beta) - e^{2x + \beta^2} f_{1x}(x + \beta^2, \beta)$ $f_{1x}(x, \beta) = 2[f_1(x, \beta) - 1] - e^{2x + \beta^2} f_{1x}(x + \beta^2, \beta)$ $f_{1xx}(x, \beta) = 2 f_{1\beta}(x, \beta) / \beta$
$f_2(x, \beta)$
$f_2(x, \beta) = f_2(-x, \beta)$ $f_2(x, \beta) = e^{x + \beta^2/4} - e^{2x + \beta^2} f_2(x + \beta^2, \beta)$ $f_2(x, \beta) = e^{-x + \beta^2/4} - e^{-2x + \beta^2} f_2(x + \beta^2, \beta)$ $f_{2x}(x, \beta) = -e^{-x + \beta^2/4} + e^{-2x + \beta^2} [2 f_2(x - \beta^2, \beta) - f_{2x}(x - \beta^2, \beta)]$ $f_{2x}(x, \beta) = e^{x + \beta^2/4} - e^{2x + \beta^2} [2 f_2(x + \beta^2, \beta) + f_{2x}(x + \beta^2, \beta)]$ $f_{2xx}(x, \beta) = 2 f_2(x, \beta) / \beta$
$f_1(x, \beta)$ con $f_2(x, \beta)$
$f_2(x, \beta) = e^{x + \beta^2/4} f_1(x + \beta^2/2, \beta)$ $f_1(x, \beta) = e^{-x + \beta^2/4} f_2(x - \beta^2/2, \beta)$ $f_{1x}(x, \beta) = -e^{-x + \beta^2/4} f_2(x - \beta^2/2, \beta) + e^{-x + \beta^2/4} f_{2x}(x - \beta^2/2, \beta)$
Valores especiales
$f_1(0, \beta) = \frac{1}{2}$ $f_1(x, 0) = e^{-x/2} \cosh x$ $f_1(\beta^2, \beta) = \frac{1}{2} e^{-\beta^2/2}$ $f_1(3\beta^2/4, \beta) = e^{-\beta^2/2} f_1(\beta^2/4, \beta)$ $f_2(\beta^2/2, \beta) = \frac{1}{2} e^{-\beta^2/4}$ $f_2(x, 0) = \frac{1}{2} \operatorname{sech} x$ $f_2(\beta^2/4, \beta) = f_1(\beta^2/4, \beta)$ $f_{1x}(\beta^2/4, \beta) = -e^{-\beta^2/4} f_2(0, \beta)$ $f_2(3\beta^2/4, \beta) = e^{-\beta^2/2}$ $f_{1x}(\beta^2/4, \beta) + f_2(\beta^2/4, \beta) = -f_{2x}(\beta^2/4, \beta)$ $f_{1x}(0, \beta) = -\frac{1}{2} + e^{\beta^2/4} f_{2x}(-\beta^2/2, \beta)$

Referencias

1. F. Povolo, *Res Mechanica* 31 (1990) 343.
2. F. Povolo y C. L. Matteo, remitido a *Res Mechanica*.

Apéndice E

La ecuación WLF y la teoría del volumen libre

Cuando se aplica una deformación sinusoidal de frecuencia angular ω a un material viscoelástico lineal, la tensión σ y la deformación ϵ quedan relacionadas por el módulo complejo G^* . Asimismo se puede definir una viscosidad compleja η^* tal que

$$\sigma = \eta^* \dot{\epsilon} \quad (\text{E.1})$$

Es decir que

$$\sigma = \eta^* i\omega \epsilon \quad (\text{E.2})$$

con lo cual resulta

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega} \quad (\text{E.3})$$

En particular, considerando el espectro de tiempos de relajación H , la parte real de la viscoelasticidad dinámica puede expresarse como

$$\eta' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\ln \tau) \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (\text{E.4})$$

de modo que, para $\omega \rightarrow 0$, se obtiene la viscosidad del flujo estacionario

$$\eta_o(T) = \int_{-\infty}^{\infty} H(T, \tau) d\tau \quad (\text{E.5})$$

donde se puntualiza la dependencia de H con la temperatura. En particular, si los espectros se calculan a partir de dos curvas medidas a las temperaturas T y T_s que satisfacen la superposición tiempo-temperatura, entonces

$$H(T, \tau) = H(T_s, \tau_s) \quad (\text{E.6})$$

siendo

$$\tau = a_T \tau_s \quad (\text{E.7})$$

o bien, en términos de los diferenciales

$$d\tau = a_T d\tau_s \quad (\text{E.8})$$

ya que a_T sólo es función de las temperaturas de las curvas empalmadas. Luego, reemplazando la ec. E.6 en la ec. E.5, y considerando la ec. E.8 se tiene

$$\eta_o(T) = a_T \int_0^\infty H(T_s, \tau_s) d\tau_s \quad (\text{E.9})$$

Como la integral de la ec. E.9 es la viscosidad medida a T_s , aplicando logaritmo a la ecuación anterior resulta

$$\log a_T = \log \eta_o(T) - \log \eta_o(T_s) \quad (\text{E.10})$$

Para determinar la dependencia de a_T con la temperatura se supone que la viscosidad de un polímero diluido puede aproximarse por la de un líquido viscoso en cuyo caso, de acuerdo a la ecuación semi-empírica de Doolittle [1], resulta

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{v - v_f}{v_f} \quad (\text{E.11})$$

donde A y B son dos constantes, v es el volumen total del fluido y v_f es el volumen libre disponible en el sistema. Definiendo la fracción de volumen libre $f = v_f/v$, la ec E.11 puede escribirse como

$$\ln \eta = \ln A + B \left(\frac{1}{f} - 1 \right) \quad (\text{E.12})$$

La interpretación de esta ecuación, que aproxima con gran exactitud el comportamiento de los líquidos puros, se basa en la relación de la viscosidad con la movilidad de las moléculas, y ésta a su vez, con el volumen libre.

Si se agrega la suposición de que, para temperaturas superiores a la de la transición vítrea T_g , la fracción de volumen libre crece linealmente con la temperatura, es decir que

$$f = f_s + \alpha_f(T - T_s) \quad (\text{E.13})$$

donde f es la fracción de volumen libre a T , y α_f , el coeficiente de expansión térmica del volumen libre, para $T > T_g$, entonces reemplazando la ec. E.13 en la ec. E.12 resulta

$$\ln \eta = \ln A + B \left[\frac{1}{f_s + \alpha_f(T - T_s)} - 1 \right] \quad (\text{E.14})$$

Evaluando esta expresión para T y T_s , y sustituyendo en la ec. E.10 se obtiene

$$\log a_T = -\frac{B}{2.303 f_s} \frac{T - T_s}{\frac{1}{\alpha_f} + (T - T_s)} \quad (\text{E.15})$$

cuya forma coincide con la ecuación WLF si se identifica C_1 con $B/2.303 f_s$ y C_2 con f_s/α_f .

Referencias

1. A. K. Doolittle, J. Appl. Phys. 22 (1951) 1471; 23 (1952) 236.

Apéndice F

Propiedades de las funciones con traslación horizontal

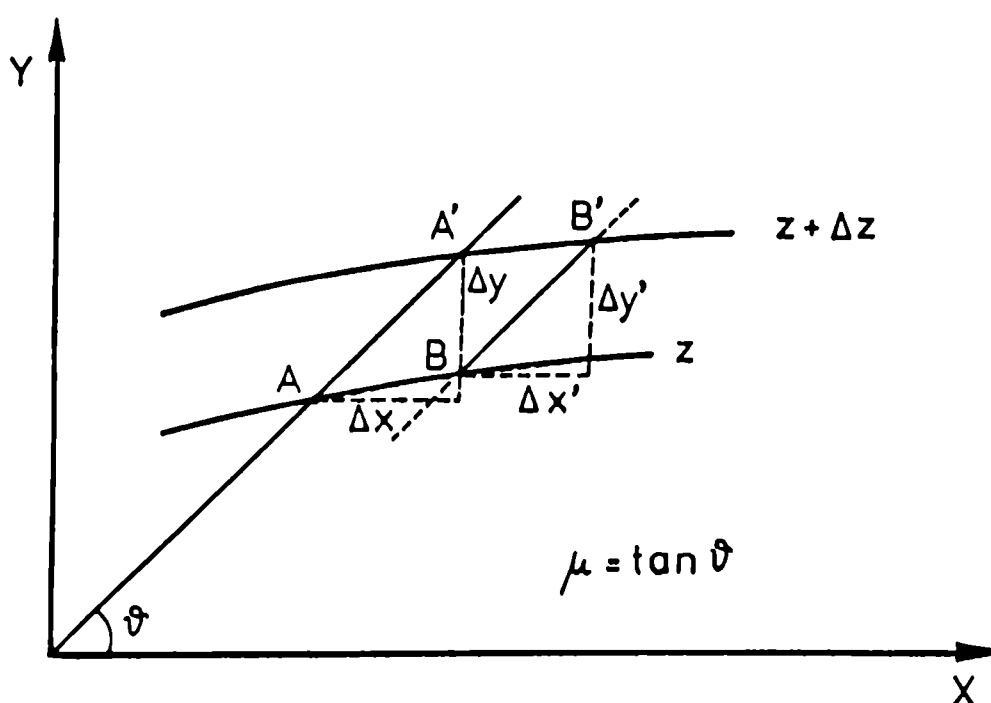


Figura F.1: Esquema de dos curvas $y = y(x)$ parametrizadas en z , que se trasladan en una dirección que forma un ángulo θ con el eje de abscisas.

La Fig. F.1 muestra dos curvas en el plano (x, y) parametrizadas en z , que están relacionadas por un paso de traslación con pendiente μ . Esto significa que los puntos A, B se trasladan sobre los puntos A', B' efectuando los incrementos $(\Delta x, \Delta y)$ y $(\Delta x', \Delta y')$, respectivamente, de forma tal que [1,2]

a) se deben superponer puntos de igual derivada, esto es,

$$y_x(x, z) = y_x(x + \Delta x, z + \Delta z) \quad (\text{F.1})$$

$$y_x(x + \Delta x, z) = y_x(x + \Delta x + \Delta x', z + \Delta z) \quad (\text{F.2})$$

donde el subíndice x indica la derivada parcial con respecto a la variable x .

b) La pendiente del paso de traslación debe ser independiente de las variables, es decir,

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta y'}{\Delta x'} = \dots = \mu = \text{constante} \quad (\text{F.3})$$

c) Ya que la traslación es rígida, el cuadrado de la hipotenusa del triángulo definido por los incrementos en las variables x e y debe depender solamente de los incrementos del parámetro z , esto es,

$$(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 = (\Delta x')^2 + (\Delta y')^2 = M(\Delta z) \quad (\text{F.4})$$

donde M es una función de Δz .

De acuerdo a estas propiedades, se ha demostrado que la forma más general de una función con traslación a lo largo de una dirección caracterizada por la pendiente μ viene dada por [2]

$$F(y - \mu x, x - \beta h(z)) = 0 \quad (\text{F.5})$$

donde F es una función implícita que depende de dos argumentos, $h(z)$ es una función arbitraria que sólo depende de z y β es la pendiente del paso de traslación en el plano $(h(z), x)$, esto es,

$$\beta = \frac{\Delta x}{\Delta h(z)} \quad (\text{F.6})$$

En particular, cuando el paso de traslación en el plano (x, y) es paralelo al eje de abscisas, es decir, cuando $\mu = 0$, la ecuación F.5 se reduce a

$$F(y, x - \beta h(z)) = 0 \quad (\text{F.7})$$

Además, considerando que la variable x representan el tiempo o la frecuencia, y una dada propiedad mecánica, z la temperatura y, que los incrementos en x están relacionados a aquellos en z por la ecuación WLF, entonces se ha demostrado que [3,4]

$$h(z) = p + \frac{q}{r + z} \quad (\text{F.8})$$

donde p , q y r son constantes que pueden escribirse en términos de los coeficientes C_1 y C_2 de la relación WLF según

$$p = h(z_o) - \frac{C_1(z_o)}{\beta} \quad (\text{F.9})$$

$$q = \frac{C_1(z_o) C_2(z_o)}{\beta} \quad (\text{F.10})$$

$$r = C_2(z_o) - z_o \quad (\text{F.11})$$

Referencias

1. F. Povolo y G. H. Rubiolo, J. Mater. Sci. 18 (1983) 821.
2. F. Povolo y M. Fontelos, remitido a Il Nuovo Cimento.
3. F. Povolo y M. Fontelos, J. Mater. Sci. 22 (1987) 1530.
4. F. Povolo y Élide B. Hermida, J. Mater. Sci. 23 (1988) 1255.

Apéndice G

Análisis matemático de una singularidad en la interconversión de espectros

Sea f una función continua en (a, b) que se anula fuera de ese intervalo, y sea g una función continua en \mathbb{R} que se anula en $y_0 \notin (a, b)$. Considerando que fuera de (a, b)

$$\frac{f(y)}{f^2(y) + g^2(y)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\epsilon}{\epsilon^2 + g^2(y)} \quad (\text{G.1})$$

es simple ver que esta expresión se anula para todo $y \notin (a, b)$ excepto para $y = y_0$ que es un punto singular [1, pág. 65]. Para evaluar la singularidad, se integra la ec. G.1 en un entorno de y_0 , denominado $U(y_0)$. En efecto, se define $U(y_0) = \{y \in \mathbb{R} / |y - y_0| < \theta\}$ donde $\theta > 0$. Luego, si $\theta \ll 1$, para todo $y \in U(y_0)$ se verifica que

$$g(y) = g'(y_0)(y - y_0) \quad (\text{G.2})$$

donde $g'(y_0)$ indica la derivada primera de g evaluada en y_0 . Entonces, reemplazando $g(y)$ según la ec. G.2, la integral de la ec. G.1 sobre $U(y_0)$ resulta

$$\int_{y_0-\theta}^{y_0+\theta} \frac{f(y) dy}{f^2(y) + g^2(y)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{y_0-\theta}^{y_0+\theta} \frac{\epsilon dy}{\epsilon^2 + [g'(y_0)(y - y_0)]^2} \quad (\text{G.3})$$

Haciendo el cambio de variables $t = |g'(y_0)|(y - y_0)/\epsilon$, se obtiene

$$\int_{y_0-\theta}^{y_0+\theta} \frac{f(y) dy}{f^2(y) + g^2(y)} = \frac{\pi}{|g'(y_0)|} \quad (\text{G.4})$$

En consecuencia, la singularidad puede expresarse mediante una delta de Dirac centrada en y_0 , cuya intensidad sea $I = \pi/|g'(y_0)|$. Multiplicando la ec. G.4 por una constante A , se puede generalizar el resultado anterior estableciendo que

$$\frac{Af(y)}{f^2(y) + g^2(y)} = \frac{A\pi}{|g'(y_0)|} \delta(y - y_0) \quad (\text{G.5})$$

donde $\tilde{\delta}(y - y_o)$ representa a la delta de Dirac centrada en y_o .

Referencias

1. E. Roubine, *Distribution Signals*, Eurolles, París (1982).

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco profundamente al Dr. Francisco Povolo por la dedicación y el apoyo que me brindara durante la realización de este trabajo.

También deseo expresar mi agradecimiento al personal profesional y técnico del Departamento de Materiales y del Departamento de Información Técnica de la Comisión Nacional de Energía Atómica, y a los integrantes del Grupo de Polímeros de la Fac. de Ciencias Exactas y Naturales (UBA-CONICET).

Finalmente, hago extensivo mi agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, a la Comisión Nacional de Energía Atómica, a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA), al Proyecto Multinacional de Materiales (OEA-CNEA) y a la Fundación Antorchas, por los aportes económicos y de infraestructura que contribuyeron a la realización de este trabajo.